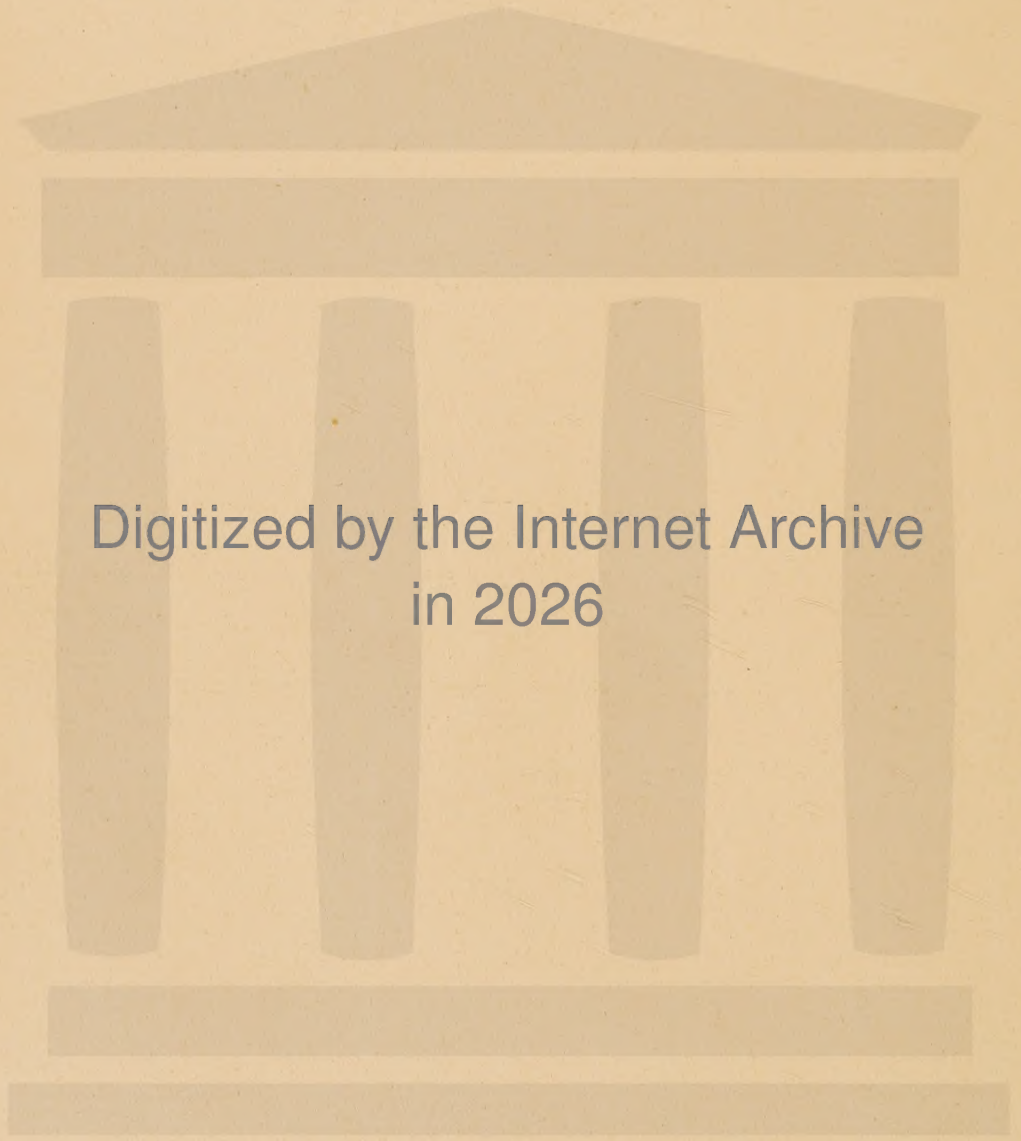
Hollier

Diss. Caen
1952


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542714_0002

N° d'Ordre : 16

- T H E S E S -

Présentées

A la Faculté des Sciences

de l'Université de Caen

en vue de l'obtention du titre

d'Ingénieur-Docteur

par

Yves MOLLIER

Ingénieur-Chimiste
Licencié ès sciences

1ère Thèse. - Recherches sur les pyrathiole thiones-3 et sur leurs composés d'addition.

2ème Thèse. - Propositions données par la Faculté : "Procédés de synthèse du thiofène".

Soutenues le 24 avril 1952 devant la Commission d'examen:

M. LOZAC'H . . . . Président.

MM. { JACQUET . . . . Examinateurs
BACHELET . . .

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

- PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES -

DE CAEN

==========

Doyen : M. Ed. CHAUVENET

Assesseur : M. FORTET

MM. Ed. CHAUVENET, Professeur (Chimie générale)
DANGEARD, Professeur (Géologie et Paléontologie)
MORSAU, Professeur (Botanique)
FORTET, Professeur (Mécanique rationnelle)
LAFON, Professeur (Zoologie)
SCHERER, Professeur (Physique générale et minéralogie)
DUGUE, Professeur (Calcul différentiel et intégral)
LE ROUX, Professeur sans chaire (Physique appliquée)
Mme WALTER LEVY, Professeur sans chaire (Chimie)
MM. ULRICH, Professeur sans chaire (Botanique)
REY, Maître de conférences (Zoologie)
JACQUET, Maître de conférences (Microbiologie)
BACHELET, Maître de conférences (Chimie générale)
LOZAC'H, Maître de conférences (Chimie biologique)
APERY, Maître de conférences (Mathématiques générales)
PAILLOUX, Maître de conférences (Mathématiques)
COLOMBANI, Maître de conférences (Physique)
Mme LE ROUX, Maître de conférences adjoint (Zoologie)
M. LAGET, chef de travaux (Physique)
Mme R. CHAUVENET, chef de travaux (Chimie)
MM. GRAFF, chef de travaux (Chimie)
MESLIN, chef de travaux (Botanique)
DURCHON, chef de travaux (Zoologie)
Mlle THIEULIN, assistante (chimie)
M. PAREYN, assistant (Géologie)
M. MARIE, assistant (Physique)
Mme GHINEA, assistante (Mathématiques)
MM. LEGRAND, assistant (Chimie)
DOGUET, assistant (Botanique)
SAUDRAY, assistant (Zoologie)
HAMELIN, assistant (Physique)
Mlle DUPUY, préparateur temporaire (Géologie)
Mlle LEDIEU, préparateur temporaire (Physique)

M. CAUCAL, Secrétaire des Facultés

A Monsieur le Professeur N. LOZAC'H

Témoignage de ma sincère reconnaissance.

AUX MIENS

- TABLE des MATIERES -

	Pages
Introduction	I
Chapitre I. - Préparation des Phényl-5 pyrathiole thione-3. - Phényl-4 pyrathiole thione-3 - Trithio pinène - Diméthoxy-3'4' phényl-5 pyrathiole thione-3 - Acénaphténo $\frac{4-5}{2'-1'}$ pyrathiole thione-3.	14
Chapitre II. - Préparation des Naphto pyrathiole thiones-3	26
Chapitre III. - Composés d'addition des pyrathiole thiones-3 avec les halogénures métalliques.	41
Chapitre IV. - Composés d'addition des pyrathiole thiones-3 avec les chlorures de thionyle et de Sulfuryle.	48
Conclusions.	55
Bibliographie.	56

- INTRODUCTION -

L'action du soufre sur les composés organiques et particulièrement sur les composés éthyléniques a été étudiée depuis longtemps, en effet la vulcanisation du caoutchouc paraît en être la première application pratique.

La sulfuration des composés organiques se fait en général à température supérieure à 160º donne naissance à des mélanges complexes d'où il a été difficile d'isoler des produits bien déterminés. Aussi jusqu'en 1946 les formules proposées semblent souvent contestables. Cependant depuis assez longtemps on a isolé des dérivés du thiofène. En effet la stabilité du noyau thiofénique explique sa résistance à la température du milieu réactionnel. Il faut aussi signaler la formation de sulfures et de polysulfures qui jusqu'à présent sont encore mal connus. Nous noterons cependant l'étude de l'action du soufre sur l'anéthole par Manseau (1), mais les résultats de cet auteur n'ont pu être reproduit.

En 1947 O. Gaudin et R. Pottier ont fait agir le soufre sur l'anéthole vers 200º. Ils ont alors obtenu un composé trisulfuré bien cristallisé en aiguilles rouges fondant à 108º5 suivant la réaction :

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + 5S \longrightarrow 2SH_2 + CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}C_3HS_3.$$

O. Gaudin et N. Lozac'h (3) ont montré que la position de la double liaison dans la chaîne propénylique ne modifie pas la structure du radical C_3HS_3 finalement obtenu. Ainsi l'estragole conduit au même composé trisulfuré que l'anéthole.

Poursuivant leurs travaux, ces auteurs ont étudié la structure du groupement C_3HS_3 au moyen de l'oxydation permanganique du trithio-anéthole qui se fait en deux stades :

Le premier ou un atome de soufre est remplacé par un atome d'oxygène suivant :

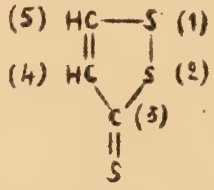
$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}C_3HS_3 + 2O_2 \longrightarrow CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}C_3HOS_2 + SO_3$$

Le deuxième stade est plus lent et se produit suivant la réaction :

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}C_3HOS_2 + \frac{11}{2}\,O_2 \longrightarrow CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}COOH + 2SO_3 + 2CO_2$$

avec formation d'acide anisique.

Cette réaction jointe à d'autres propriétés (4) leur a permis de déduire la structure dithiolique comportant de plus une fonction thione de ce groupement. Ainsi le composé fondamental de cette série obtenu par sulfuration du propène est la dithiole 1-2 thione-3.



au lieu de dithiole 1-2, N. Lozac'h (5) propose la dénomination pyrathiole, en raison de l'analogie de ce cycle avec le pyrazole, c'est cette dénomination que nous utiliserons par la suite.

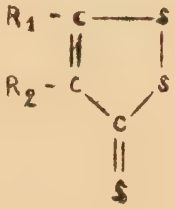
E.H.Farmer et F.W.Shipley (6 - 7) ont étudié l'action du soufre sur les composés éthyléniques à une température inférieure à 150°. Il se forme uniquement dans ces conditions des mono et polysulfures. C'est ainsi que par chauffage vers 140° de 88 g. de cyclohexène avec 25 g. de soufre ils ont séparé par distillation sous vide poussé des monosulfures, les bisulfures $C_{12}H_{20}S_2$ et $C_{12}H_{22}S_2$ un trisulfure de formule $C_{12}H_{20}S_3$ ainsi que quelques petites quantités de tétra et d'héxasulfures. Ils ont obtenu des résultats analogues avec le méthyl-cyclohexène, le méthyl-2 propène-1 et le géraniolène.

Les sulfurations, habituellement réalisées, le sont en général à température plus élevée, vers 190° au moins. Il est donc possible qu'il se forme au début de la réaction des polysulfures qui se transforment peu à

peu en pyrathiole thiones. Cette hypothèse est d'ailleurs appuyée par le travail de Luttringhaus, Konig et Bottcher (8) qui ont obtenu les composés trisulfurés à noyaux pyrathioliques par chauffage vers 220º de polysulfures.

Divers auteurs ont signalé des composés trisulfurés préparés selon la réaction générale :

$$R_1 - CH = CR_2 - CH_3 \quad \text{ou} \quad CH_2 = CR_2 - CH_2 - R_1 \; + 5S \longrightarrow$$



$$+ 2\,SH_2$$

R_1 et R_2 étant de l'hydrogène, un radical aliphatique ou aromatique

C'est ainsi que B. Bottcher et A. Luttringhaus (9) par action du soufre sur différents hydrocarbures vers 200º-220º préparèrent quelques pyrathiole thione-3. Ils les séparèrent par précipitation au moyen du chlorure mercurique, sublimation sous vide ou par chromatographie. Au moyen de ces deux dernières méthodes, ils ont obtenu en plus de la p méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3, le diméthyl dianisyl thiophène sous forme de petites tablettes brillantes et incolores fondant à 172º.

Dans un autre mémoire A.Luttringhaus et ses collaborateurs (8) ont fait passer un courant de propène sur du soufre chauffé à 240º, ils ont séparé par chromatographie sur alumine et sublimation sous vide la pyrathiole - thione-3 qui fond à 82º.

En 1948 M.G.Voronkov et ses collaborateurs (10) ont fait réagir le soufre à 180º-210º pendant un temps variant de 8 heures à 25 heures sur des composés éthyléniques. Ils ont séparé les dérivés trisulfurés par distillation sous vide, extraction à l'alcool ou précipitation au moyen du bromure de mercure.

Dans un travail plus récent J.Schmitt et A.Lespagnol (11, 12, 13) ont étudié l'action du soufre sur les carbures aromatiques et hydroaromatiques à chaîne latérale

éthyléniques. Ils se sont attachés à montrer l'action d'une substitution quelconque dans le noyau benzénique, ainsi la présence en para de la chaîne éthylénique d'un radical méthyl ou méthoxy semble favorable à la réaction de sulfuration. Ils ont fait en général réagir le soufre sur les hydrocarbures vers 250º à 300º pendant un temps relativement court, de 15 à 30 minutes et séparé les produits de réaction par distillation sous vide.

Nous signalerons d'autres modes de formation des composés trisulfurés obtenus à partir de substances ne possédant pas nécessairement de liaison éthylénique.

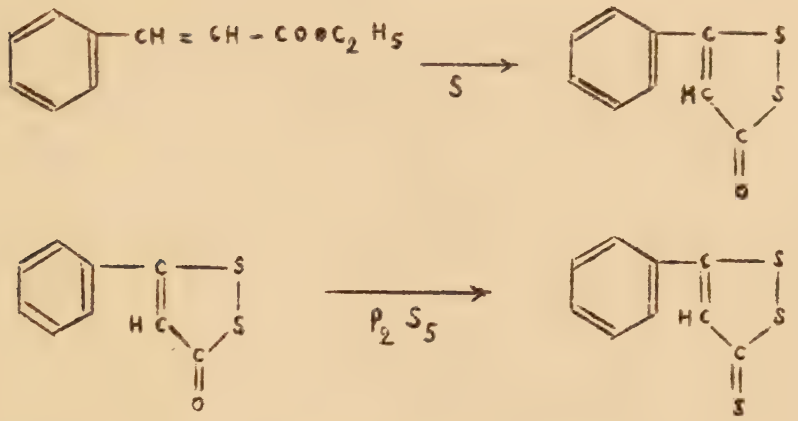
C'est ainsi que par action du soufre sur l'aldéhyde isovalérianique, Barbaglia (14) isole un dérivé trisulfuré.

Luttringhaus, H.B.König et B. Böttcher (8) ont étudié la possibilité d'obtenir des pyrathiole thiones-3 en partant de mercaptans ou de bisulfures.

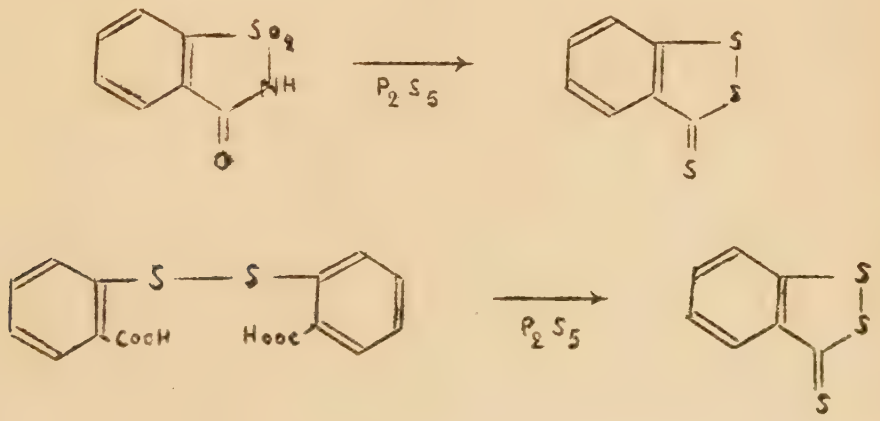
Ainsi par chauffage pendant une heure de cinnamylthiol et de soufre à 210º-220º, après chromatographie sur alumine et recristallisation dans l'acétate de butyle, ils ont obtenu un composé trisulfuré fondant à 126º5 identique à celui préparé directement à partir du propényl benzène, c'est-à-dire la phényl-5 pyrathiole thione-3. Ces auteurs ont préparé ces mêmes composés à partir de bisulfure de cinnamyl, par chauffage de celui-ci avec du soufre vers 220º.

Ils signalèrent également obtenir ce même résultat à partir du cinnamate d'éthyle par traitement avec du

soufre et du pentasulfure de phosphore suivant la réaction :



Quand nous avons abordé cette étude, peu de cycles pyrathioliques condensés avaient été préparés. Cependant par sulfuration du pinène Bottcher avait obtenu le trithio pinène et A.Manessier (15) par action du pentasulfure de phosphore sur la saccharine avait préparé le benzo-4-5 pyrathiole thione-3; ce même composé a été obtenu par Fowkes et Mc.Clelland (27) en chauffant le disulfure de bis-(carboxy-3 benzyle-2) avec du pentasulfure de phosphore dans le xylène.



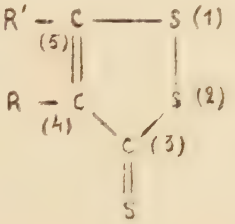
Tandis que nous poursuivions nos travaux R.S.Spindt et ses collaborateurs (19) ont étudié l'action du soufre sur l'isobutylène et les deux di-isobutylènes et ont obtenu les pyrathiole thiones-3 correspondantes.

Ils opèrent sous pression et à la température de 165º à 210º et séparent les composés trisulfurés par distillation sous vide et recristallisation dans un mélange à parts égales d'éther et de pentane.

Nous avons voulu étendre ces préparations de cycles condensés et nous avons déjà signalé la sulfuration du méthylacénaphtylène sur laquelle nous reviendrons plus loin.

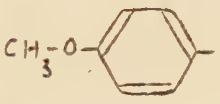
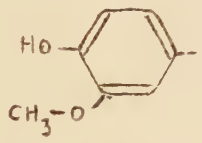
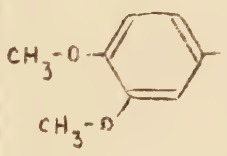
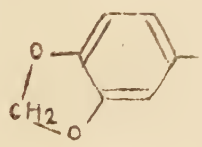
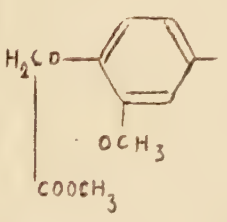
Confirmant ces résultats F. Lozac'H et L.Legrand (16) ont obtenu par action du soufre vers 200º sur le méthyl-1 cyclohexène, la benzo-4-5 pyrathiole thione-3 fondant à 89º - 90º identique au produit préparé par action du pentasulfure de phosphore sur la saccharine.

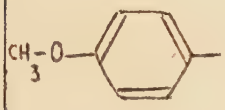
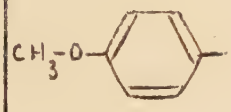
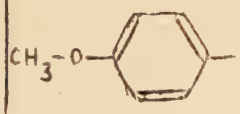
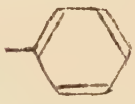
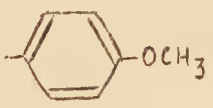
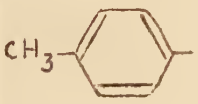
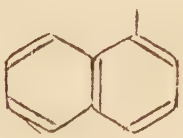
Toutes les pyrathiole thiones-3 répondent à la formule générale :



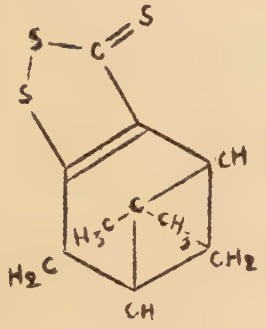
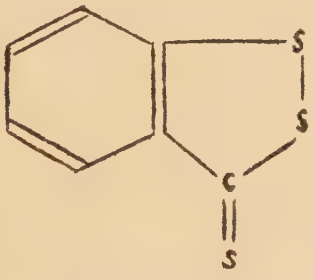
aussi nous résumerons dans le tableau ci-dessous, les dérivés trisulfurés qui nous sont connus.

R (Substitution) en 4	R' (Substitution) en 5	Produit de départ	Réf.	Fº
H	H	Propène Polysulfure de n-propyle	(8) (35)	Fº=82º
H	CH_3	Disulfure de n-butyle	(35)	Fº=33º
CH_3	H	Isobutylène Disulfure d'isobutyle	(19) (35)	Fº=41º
CH_3	CH_3	Disulfure d'isoamyle Isoprène	(35) (5)	Fº=97º
$H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-$	H	di-isobutylène	(19)	Fº=87º
CH_3	$-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$	di-isobutylène	(19)	Fº=81º
H	C_6H_5	Propényl benzène Allylbenzène	(9-) (10)	Fº=126º

R (Substitution) en 4	R' (Substitution) en 5	Produit de départ	Ref.	Fº
C_6H_5	H	Isopropényl-benzène	(9-) (10)	Fº122º8
CH_3	C_6H_5	Méthyl-2 phényl-1 propène-1	(10)	Fº=104º8
C_6H_5	C_6H_5	1,2diphényl-propène-1	(10)	Fº=160º5
H		Anéthole Estragole	(2-3) (9-13	Fº=109º
H		Eugénol Isoeugénol	(4)	Fº=182º
H		Méthyleugénol Méthyliso-eugénol	(5)	Fº=127º
H		Safrole Isosafrole	(5)	Fº=195º
H		Eugénol glycolate de méthyle Isoeugénol glycolate de méthyle	(17)	Fº=159º
$COOCH_3$	C_6H_5	Méthyl-2 phényl-3 acrylate de méthyle	(17)	Fº=99º

R (Substitution) en 4	R' (Substitution) en 5	Produit de départ	Réf.	Fº
	H	p-méthoxy isopropényl benzène	(13)	Fº=152º
	CH_3	p-méthoxy phényl-2 butène-2	(13)	Fº=149º
		phényl-1 p-méthoxy-phényl-2 propène	(13)	Fº=168º
	$-COOC_2H_5$	p-méthoxy-3 crotonate d'éthyle	(13)	Fº=113º
	H	p-méthyl isopropényl benzène	(13)	Fº=104º
	H	Isopropényl naphtalène	(13)	Fº=198º

- NOYAUX PYRATHIOLIQUES CONDENSES -

Pyrathiole thione-3 obtenue.	Produit de départ	Réf.	Fº
	Pinène	(9)	Fº= 106º
	Saccharine thio saccharine ou saccharinate de sodium disulfure de bis (carboxy-3 benzyl-2) Méthyl-1 cyclohexène.	(15) (27) (16)	Fº=89º-90º

Après ce bref historique de la préparation des pyrathiole thiones-3, nous signalerons quelques unes de leur principales propriétés chimiques qui ont été mises en évidence jusqu'à présent.

I. - FORMATION de COMPLEXES -

Par addition d'une solution benzénique ou acétonique de pyrathiole thione-3 à une solution dans le même solvant d'un halogénure métallique, en général de métaux lourds (cadmium, zinc, bismuth, antimoine, mercure, or) divers auteurs (18, 9, 10) ont séparé un complexe qui répond à la formule générale :

$$R - C_3HS_3, X_dM$$

ou X_dM est un halogénure métallique. Le tétrachlorure d'étain se singularise en donnant un complexe $2R-C_3HS_3$, $SnCl_4$. Ces complexes sont très peu solubles dans la plupart des solvants organiques et se décomposent par chauffage, aussi la détermination de leur point de fusion est assez aléatoire.

On a également signalé (18, 10) la formation de composés d'addition avec les halogènes, chlore, brome et iode de formule générale :

$$R - C_3HS_3 , X_2$$

II. - OXYDATION -

Nous avons déjà indiqué que l'oxydation permanganique du trithio anéthole se fait en deux stades, le premier où un atome de soufre est remplacé par un atome d'oxygène avec formation de p-méthoxy phényl-5 pyrathiole thione-3. Ce résultat s'étend à d'autres composés trisulfurés, tels que le trithio méthyleugénol (3) et le trithio phényl propène (10).

Le produit final de l'oxydation étant l'acide organique correspondant qui se trouve sous forme de sel de

potassium dans le précipité minéral ; tandis que la pyrathiole reste en solution acétonique.

On peut également oxyder ces composés par l'acide chromique (9).

III. - OXIMATION -

Par ébullition du trithio anéthole avec l'hydroxylamine en excès Bottcher et Luttringhaus (9) ont obtenu après précipitation par l'eau et recristallisation successive dans le mélange cyclohexane-chloroforme, des aiguilles jaunes, fusion 170º.

IV. - ACTION de la POTASSE -

Par chauffage avec une lessive concentrée de potasse, même en absence d'air, il apparaît que les pyrathiole thiones-3 se transforment en acide correspondant (9), ainsi le méthyl-4 phényl-5 pyrathiole thione-3 donne l'acide benzoïque (10). -

R.S.Spindt et ses collaborateurs (19) ont étudié la dégradation de la méthyl-4 pyrathiole thione-3 et de la néopentyl-4 pyrathiole thione-3 par hydrolyse alcaline ; dans le cas particulier de la méthyl-4 pyrathiole thione-3 ils obtiennent les acides formique et propionique.

- OBJET de ce TRAVAIL -

Nous avons d'abord repris la préparation de quelques composés trisulfurés déjà connus tels que la phényl-5 pyrathiole thione-3, la phényl-4 pyrathiole thione-3, le trithio pinène et la diméthoxy 3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3.

Nous avons ensuite étudié la synthèse de composés trisulfurés nouveaux comportant des noyaux pyrathioliques condensés. En effet comme nous l'avons vu précédemment, les réactions de sulfuration étudiées jusqu'ici fournissaient presque toutes des noyaux pyrathioliques substitués, mais non pas condensés.

Aussi nous montrerons dans un premier chapitre la possibilité de sulfurer un noyau acénaphténique, en l'occurence le méthyl-1 acénaphtylène. Puis nous étudierons séparément les isomères possibles des naphto pyrathiole thione-3 obtenus soit par sulfuration directe des méthyl-1 dihydro-3-4 naphtalène et méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène, ou par action du pentasulfure de phosphore sur la benzo-saccharine et sur le disulfure de bis-(carboxy-3 naphtyle-2).

En abordant ce travail peu d'études avaient été entreprises sur les complexes d'addition de pyrathiole thiones-3 avec les halogénures métalliques, aussi nous avons consacré une partie de ce travail à l'obtention de ces complexes et à la détermination exacte de leur composition.

D'autre part nous avons remarqué que les composés pyrathioliques donnent avec le chlorure de thionyle et le chlorure de sulfuryle, dans certaines conditions, un précipité qui peut être considéré comme l'addition de deux molécules de pyrathiole thione-3 sur 1 molécule de chlorure d'acide. Ce complexe est instable à l'air humide et tend en se décomposant à régénérer le composé trisulfuré initial.

- CHAPITRE I -

- Préparation de quelques pyrothiole thiones-3 -

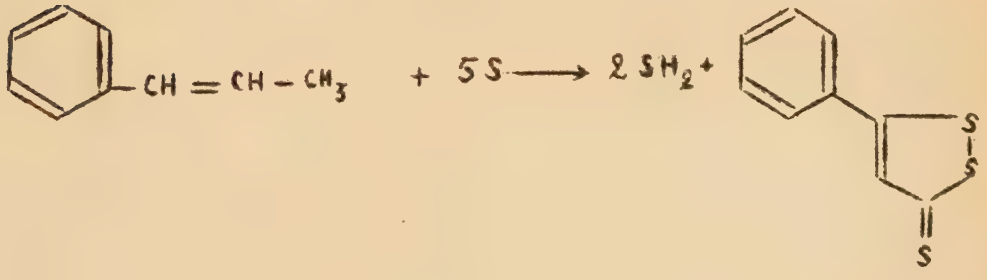
Phényl-5 pyrothiole thione-3

Ce composé a été obtenu par Bottcher et A.Luttringhaus (9) puis par VoronKov et ses collaborateurs (10).

Les premiers auteurs ont fait réagir le soufre en tube scellé sur le propénylbenzène, ils ont séparé au moyen de son composé d'addition avec le chlorure mercurique, la phényl-5 pyrothiole thione-3, qui a été purifiée par sublimation sous vide poussé et recristallisation dans l'acétate de butyle.

Voronkov et ses collaborateurs ont chauffé un mélange de 9,6 g. de soufre et de 11,8 g. de propényl benzène à 190º pendant 25 heures. La masse réactionnelle a été extraite à l'alcool et cette solution a été traitée par du mercure, ils ont ainsi isolé 3,8 g. de substance pure.

Cette sulfuration se fait suivant la formule de réaction générale :



- Préparation du propényl-benzène -

Nous faisons réagir le bromure d'éthyl-magnésium sur la benzaldéhyde, l'alcool obtenu est deshydraté sur bisulfate de potassium. Le propényl-benzène est distillé sous 15 m/m et passe dans ces conditions vers 80º.

$$C_6H_5\text{-}CHO + C_2H_5MgBr \xrightarrow[\text{(condensation suivie d'hydrolyse)}]{} C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}C_2H_5$$

$$C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow[(SO_4HK)]{} C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + H_2O$$

- Action du Soufre sur le Propényl-benzène -

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant on met 60 g. d'α phényl propène et 60 g. de soufre, l'ensemble est chauffé au bain métallique à 210º, la température intérieure se maintient vers 200º, après 3 heures il ne se dégage pratiquement plus d'hydrogène sulfuré. On cesse le chauffage et ajoute 150 c.c. de benzène. On laisse reposer une nuit.

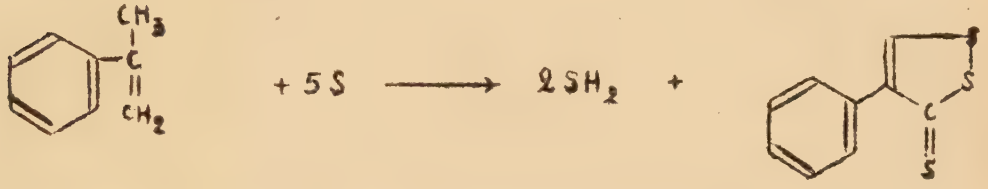
Le solide précipité est essoré et l'on ajoute au filtrat 50 g. de chlorure mercurique en solution dans l'acétone. Le complexe mercuriel est essoré. On le reprend par un peu d'acétone et de sulfure de sodium et le trithiophényl propène libéré est extrait par du benzène. Une bonne agitation a facilité beaucoup cette extraction. La couche benzénique est filtrée, lavée à la soude, à l'eau de nouveau, puis filtrée. On concentre un peu de façon à distiller l'eau restante, et l'on fait bouillir avec du charbon végétal afin d'éliminer les goudrons.

La solution benzénique filtrée est ensuite concentrée. Par refroidissement il cristallise 14 g. de produit brut qui est recristallisé dans du cyclohexane, on obtient des cristaux rouges foncés de phényl-5 pyrathiole thione-3 fondant à 125º-126º (littérature Fº 126º- 9,10).

- Phényl-4 pyrathiole thione-3 -

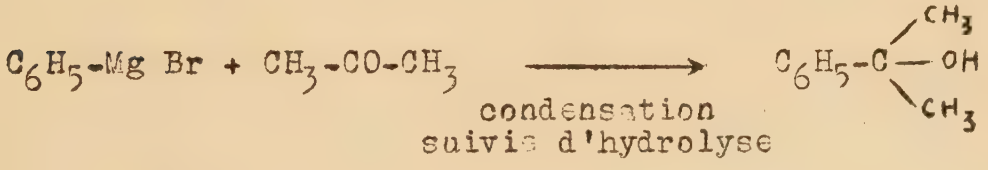
Ce composé a été déjà préparé comme le précédent par les mêmes auteurs (9,10) - Bottcher et Luttringhaus emploient le même mode opératoire que pour la préparation de la phényl-5 pyrathiole thione-3. Voronkov et ses collaborateurs ont chauffé pendant douze heures à 200º-215º, 28 g. d'isopropényl-benzène et 29,5 g. de soufre, puis ils extraient le résidu à l'alcool méthylique bouillant et après traitement de cette solution par du mercure, ils isolent 11 g. de phényl-4 pyrathiole thione-3.

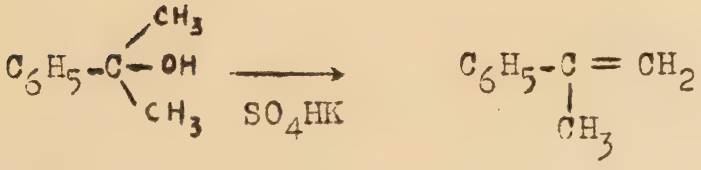
Cette sulfuration se fait suivant la réaction :



- Préparation de l'isopropényl-benzène -

La deshydratation par distillation sur bisulfate de potassium du diméthyl phényl carbinol, lui-même obtenu par action de l'acétone sur le bromure de phényl magnésium, nous donne d'hydrocarbure qui est rectifié sous 18 m/m, il passe dans ces conditions vers 66º et on obtient un produit suffisamment pur pour la sulfuration.



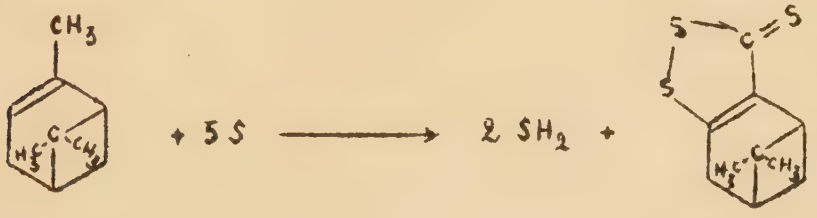


- Sulfuration de l'Isopropényl benzène -

75 g. d'hydrocarbure additionné d'un poids égal de soufre sont chauffés au bain métallique vers 230º, la température intérieure du ballon se maintient vers 190º, après 4 heures et demie on arrête le chauffage, ajoute du xylène et transvase dans un bécher. On laisse reposer 12 heures. On essore, puis précipite le trithio β phényl propène par 60 g. de chlorure mercurique dissous dans l'acétone, après décomposition du complexe comme dans la précédente préparation; on obtient par concentration du benzène 15 g. de produit brut. Celui-ci est repris par le minimum d'alcool bouillant, par refroidissement la solution dépose des cristaux incolores que l'on sépare par filtration. La solution alcoolique est alors concentrée et on laisse cristalliser le trithio β phényl propène qui est enfin recristallisé dans du cyclohexane pour donner un produit fondant à 122º.

- Sulfuration du Pinène -

Bottcher et Luttringhaus (9) chauffent en tubes scellés du pinène et du soufre pendant une heure à 220º, puis traitent le produit de réaction par de l'éther qui est filtré après plusieurs jours de repos. De cette solution éthérée il se forme des cristaux de trithio pinène qui sont recristallisés dans l'acétate d'éthyle. Selon Bottcher et Luttringhaus cette sulfuration se fait suivant la réaction :



On chauffe au bain métallique 50 g. de pinène d'Alep et 50 g. de soufre vers 220º, la température du mélange réactionnel s'est élevée progressivement de 165º à 205º. Après trois heures de chauffage, on ajoute 150 c.c. de xylène et laisse reposer une nuit. Après essorage, on ajoute une solution acétonique de chlorure mercurique et traite le précipité de la même manière que pour la précédente préparation. Par concentration on obtient un produit visqueux qui est extrait par de l'éther au soxhlet, puis on précipite le composé trisulfuré à l'état de complexe mercurique et décompose celui-ci. Ce traitement est recommencé deux fois. Le produit obtenu est dissous dans un mélange benzène-cyclohexane et par chromatographie sur alumine, on obtient un produit rouge qui par recristallisation dans l'alcool donne des cristaux jaune orangé. Fusion = 106º.

On peut également séparer ce composé de la masse réactionnelle par une méthode différente. Après chauffage pendant une heure et demie d'un mélange à parties égales de soufre et de pinène à 220º, on verse dans l'éther et laisse reposer pendant quelques jours.

La couche éthérée est filtrée et concentrée; par distillation sous vide poussé (p = 0,1 m/m de mercure) on obtient une huile rouge qui par refroidissement laisse déposer des cristaux. Après essorage et recristallisation par deux fois de ceux-ci dans l'alcool, on obtient le trithio pinène fondant à 106º.

Analyse : $C_{10}H_{12}S_3$

Calculé	C % = 52,63 %	H % = 5,26 %
trouvé	C % = 52,52 - 52,40	H % = 5,37 - 5,31

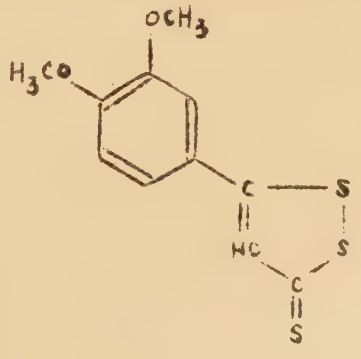
- DIMETHOXY-3'-4' PHENYL-5 PYRATHIOLE THIONE-3 -

Ce composé a déjà été préparé par N.Lozac'h (5) ; qui a chauffé pendant deux heures et demie à 200°, un mélange à poids égal de soufre et de méthyl-isoeugénol, après avoir repris par du trichloréthylène, on abandonne le produit de la réaction pendant 24 heures et les cristaux formés sont extraits à l'acétone. Après chromatographie sur alumine on obtient la diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3 fondant à 127°.

- Sulfuration du méthyl isoeugénol -

On chauffe au bain métallique 150 g. de méthyl isoeugénol avec 150 g. de soufre, après deux heures et demie de chauffage, on transvase avec 200 c.c. de benzène et laisse reposer une nuit. La solution benzénique est filtrée et on ajoute 30 g. de chlorure mercurique en solution dans l'acétone. Le précipité obtenu est essoré et lavé avec du benzène, puis décomposé par le sulfure de sodium et on extrait le composé trisulfuré au benzène. Cette solution benzénique est lavée à la soude et à l'eau

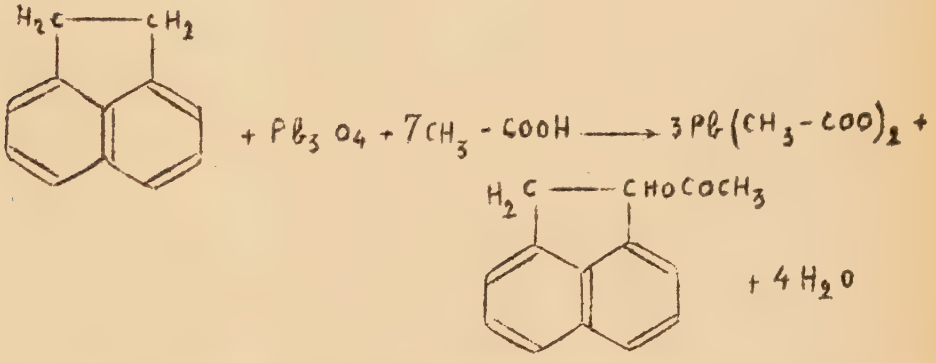
Après distillation de 100 c.c. de benzène, on fait bouillir à reflux avec du charbon végétal. Le produit brut obtenu est recristallisé successivement dans une solution d'une partie d'acétone pour 4 parties de méthanol, puis dans du benzène et finalement dans du cyclohexane, nous obtenons ainsi des cristaux rouges de diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3 fondant à 127°.



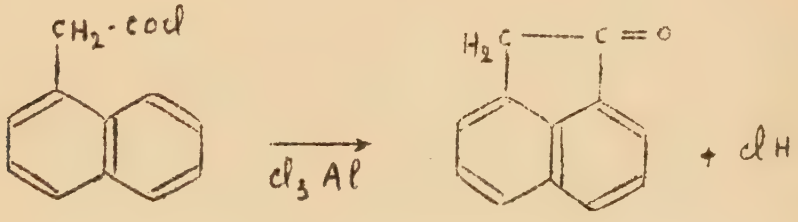
- ACENAPHTENO $\frac{4-5}{2'-1'}$ PYRATHIOLE THIONE-3 -

a) - Préparation de l'acénaphténone -

Nous avons utilisé deux méthodes, l'une (20)-(21) qui consiste à oxyder par l'acide chromique l'acénaphténol-1, lui-même obtenu par oxydation de l'acénaphtène par le minium en milieu acétique suivant la réaction :



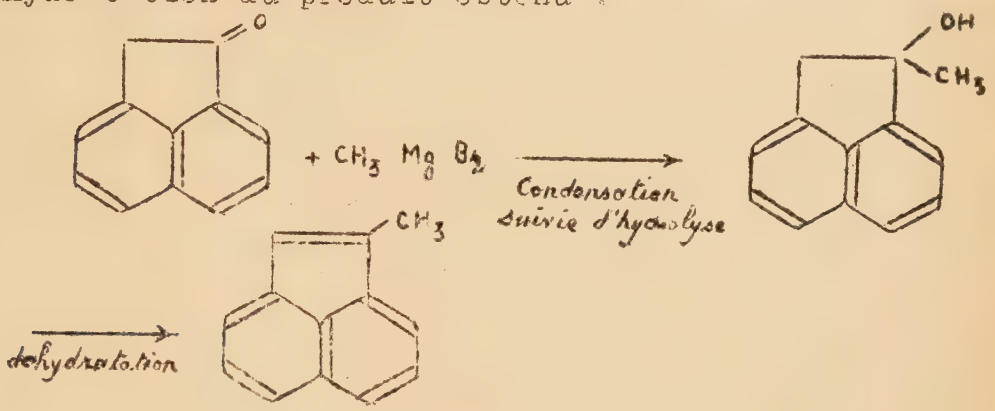
L'autre méthode consiste à cycliser le chlorure de l'acide α naphtylacétique suivant la réaction :



Ce dernier type de réaction est bien connu. Toutefois il a été peu étudié dans le cas particulier de l'acénaphténone (23) (24), mais sa simplicité relative nous a encouragé à préparer ce corps par cette méthode.

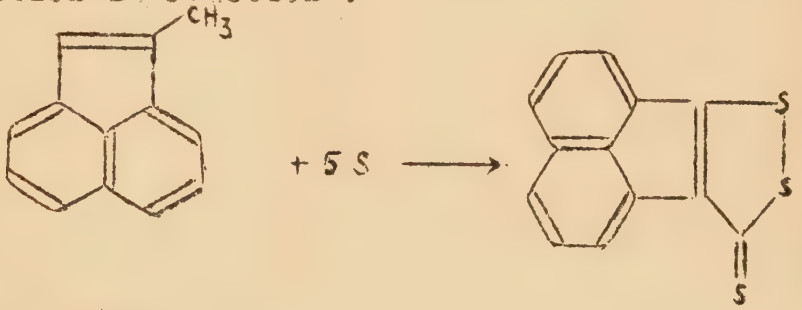
b) - Préparation du méthyl-1 acénaphtylène -

Le méthyl-1 acénaphtylène a été préparé par action du bromure de méthyl magnésium sur l'acénaphténone et déshydratation du produit obtenu :



L'hydrocarbure a été purifié par l'intermédiaire de son dérivé d'addition avec l'acide picrique (21).

La sulfuration de ce composé se fit comme nous l'attendions selon la réaction :



- Mode opératoire -

a) Préparation de l'acénaphténone à partir de l'acénaphtène.

308 g. d'acénaphtène sont placés dans un ballon de 5 litres muni d'un agitateur. On ajoute 2.200 c.c. d'acide acétique distillé sur du permanganate de potassium, puis on chauffe au bain marie vers 60º, l'addition de 1.640 gr. de Pb_3O_4 par portion de 100 g. dure une heure environ. Après agitation et chauffage pendant une heure on verse dans deux litres d'eau, puis on extrait l'acétate d'acénaphtényle au moyen de 3 litres de benzène, la décantation est facilitée par addition d'acide nitrique

au demi. La couche benzénique est essorée et concentrée au bain de paraffine, puis l'acétate d'acénaphtényle distillé sous vide passe vers 160º sous 5 m/m. La saponification de ce produit dissous dans 550 c.c. d'alcool éthylique par une solution de 80 g. de soude dans 800 c.c. d'eau donne l'acénaphténol-1. Ce produit brut est purifié par dissolution dans 4 litres de benzène et ébullition avec 6 g. de charbon végétal, la solution filtrée et concentrée donne 220 g. d'acénaphténol pur. Ce composé dissous dans 600 c.c. d'acide acétique est oxydé par 86 g. d'acide chromique, après agitation pendant une heure à une température de 30º-32º, on verse dans 5 litres d'eau et essore le composé formé. Ce produit brut est recristallisé dans de l'alcool et on obtient de l'acénaphténone sous forme d'aiguilles fondant à 122º.

b) - <u>Préparation de l'acénaphténone à partir de l'acide α naphtyl-acétique</u>.

Purification de l'acide α naphtyl-acétique.

L'acide α naphtyl-acétique employé est purifié par l'intermédiaire de son ester méthylique. Pour cela on chauffe à reflux une molécule gramme d'acide α naphtyl-acétique avec 1,5 mol.gr. de méthanol en présence de chlorure d'acétyle comme catalyseur, on relargue avec de l'eau et on extrait l'ester avec du benzène. Celui-ci est finalement rectifié sous vide, il passe à 142º-144º sous 1 m/m. L'α naphtylacétate de méthyle est saponifié par chauffage à reflux avec de la soude en solution alcoolique. L'acide est précipité au moyen de l'acide chlorhydrique dilué puis séché sous vide.

- <u>Préparation du chlorure d'α naphtylacétyle</u> -

100 g. d'acide α naphtylacétique pur recouvert d'éther séché sur sodium, en présence de quelques gouttes de pyridine comme catalyseur, on ajoute peu à peu 115c.c. de chlorure de thionyle distillé sur soufre et sur huile de lin; après repos d'une demi-heure à la température de la pièce, on chasse l'éther et l'excès de chlorure de

thionyle au bain marie vers 50º, puis finalement sous vide à la même température. Le chlorure d'α naphtylacétyle est finalement distillé sous vide et passe à 172º sous 13 m/m. Le Rendement est de 72 %.

- Préparation de l'acénaphténone. -

Le chlorure d'α naphtylacétyle dilué par 50 c.c. de nitrobenzène est ajouté goutte à goutte en agitant sur 70 g. de chlorure d'aluminium dissous dans 350 c.c. de nitrobenzène. Après un repos de trois heures on fait le vide pendant une heure et le mélange réactionnel est décomposé par de la glace additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. La couche organique est extraite à l'éther puis lavée à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau. Le nitrobenzène est chassé sous vide et l'huile restante est reprise au benzène, cette solution est lavée à l'eau carbonatée, puis à l'eau. On fait bouillir à reflux la solution benzénique avec du charbon végétal, on filtre et le benzène est chassé au bain de paraffine. Le produit solide restant est finalement distillé sous vide poussé (p = 0,5 m/m). Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'alcool, on obtient ainsi de l'acénaphténone fondant à 121º avec un rendement de 42 % à partir de chlorure d'α naphtylacétyle.

- Préparation du méthyl-1 acénaphtylène -

Sur une solution de bromure de méthyl magnésium dans l'éther, on ajoute une solution d'acénaphténone dans du benzène sec. Après agitation pendant 3 heures et repos d'une nuit, la masse réactionnelle est décomposée par de la glace et du chlorure d'ammonium, acidifiée par l'acide chlorhydrique, essorée, on décante la couche organique qui est lavée à l'eau, puis on chasse l'éther et le benzène au bain d'huile. Au résidu de distillation on ajoute de l'alcool, on en distille 30 c.c. environ de façon à éliminer tout le benzène. Cette solution alcoolique exempte de benzène est versée dans une solution saturée d'acide picrique et on obtient ainsi un précipité rouge

brique de picrate de méthyl-1 acénaphtylène. Le rendement est de 72 % par rapport à l'acénaphténone. Le picrate est alors recristallisé dans l'alcool et fond à 177º.

Le méthyl-1 acénaphtylène est alors obtenu en décomposant le picrate par de la soude étendue, on extrait au benzène et la solution benzénique est lavée à la soude diluée puis à l'eau, on chasse alors le benzène et le résidu est constitué par une huile rouge de méthyl-1 acénaphtylène suffisamment pur pour la sulfuration.

- Sulfuration du méthyl-1 acénaphtylène -

On chauffe au bain métallique à 200º pendant 2 heures des poids égaux de méthyl-1 acénaphtylène et de soufre, on cesse le chauffage et on ajoute 250 c.c. de xylène. Après repos d'une journée, la solution xylénique est filtrée et traitée par du chlorure mercurique dissous dans l'acétone. Le complexe mercurique est décomposé par agitation avec une solution de sulfure de sodium et d'acétone, le composé trisulfuré est extrait au benzène. La couche benzénique est lavée à la soude diluée et à l'eau. On distille 50 c.c. de benzène pour éliminer l'eau restante et on fait bouillir avec du charbon actif, on filtre et on concentre. Le résidu de la distillation est repris par le minimum d'alcool bouillant. La solution rouge abandonne par refroidissement des cristaux blancs que l'on essore, la solution alcoolique est alors distillée et le résidu est cristallisé dans du benzène, puis finalement dans du cyclohexane. On obtient ainsi des aiguilles rouges d'acénaphténo $\frac{4-5}{2'-1'}$ pyrathiole thione-3 fondant à 205º-206º.

Analyse : $C_{13}H_6S_3$

Calculé :	C % 60,43	H % 2,34
trouvé :	60,16 - 60,06	2,73 - 2,60

Dans certaines préparations nous avons pu isoler un nouveau composé en chauffant du méthyl-1 acénaphtylène pendant une heure et demie avec un poids égal de

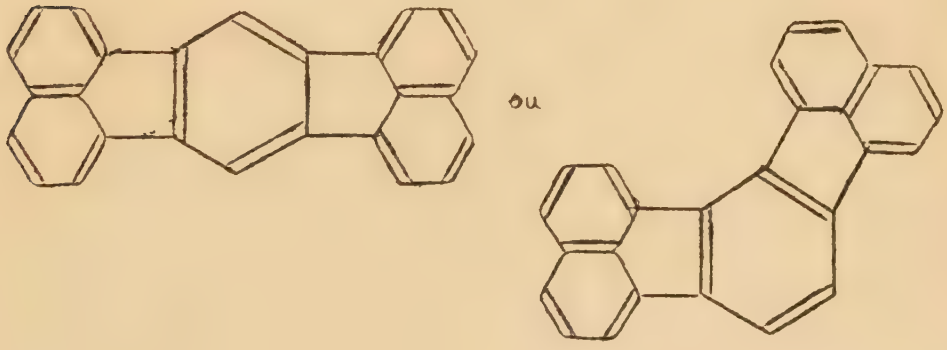
soufre vers 200º. Après refroidissement de quelques heures à la température de la pièce, on reprend le chauffage à la même température pendant 2 heures environ. Le produit de la réaction se prend en masse, on fait une extraction systématique par ébullition avec du xylène. Après repos de 24 heures, la solution xylénique est filtrée, puis concentrée et on ajoute une solution dans l'acétone de chlorure mercurique. Le précipité essoré est traité de la manière habituelle. Par concentration de la solution benzénique, on obtient des cristaux bruns-rouges qui sont recristallisés successivement dans l'acétone méthanol (4 / 1) et dans l'alcool. Par chromatographie sur alumine on peut séparer plusieurs fractions dont les deux premières par concentration nous fournissent un produit bien cristallisé en aiguilles rouges fondant à 308º-310º.

L'analyse de ce composé fournit les résultats suivants :

C % = 94,21 S % = traces.

H % = 4,36

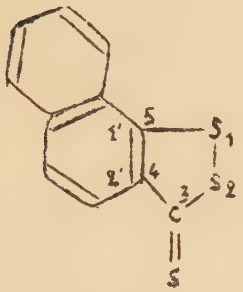
Cette analyse correspond assez bien à celle calculée pour le dipérinaphtylène benzène, qui correspond à la condensation cyclisante de 2 molécules de méthyl-1 acénaphtylène.

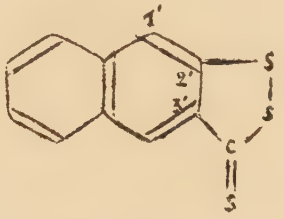


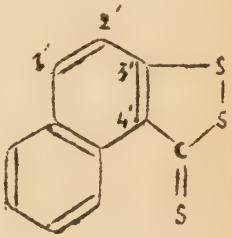
- NAPHTO PYRATHIOLE THIONES-3 -

N.Lozac'h et L.Legrand (16) ont montré que l'action du soufre sur le méthyl-1 cyclohexène donne la benzo-4-5 pyrathiole thione-3, qui avait été déjà préparée de diverses façons, en particulier par action du pentasulfure de phosphore sur la saccharine (15).

Nous avons voulu compléter les travaux précédents en étudiant les naphto pyrathiole thiones. En principe il y a 3 isomères possibles, qui ont été tous trois préparés :







Nous avons préparé ces composés par les méthodes suivantes :

- Naphto $\frac{4-5}{2'-1'}$ pyrathiole thione-3 -

Sulfuration du méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène,
Action du pentasulfure de phosphore sur la benzo-6-7 saccharine.

- Naphto $\frac{4-5}{3'-2'}$ pyrathiole thione-3 -

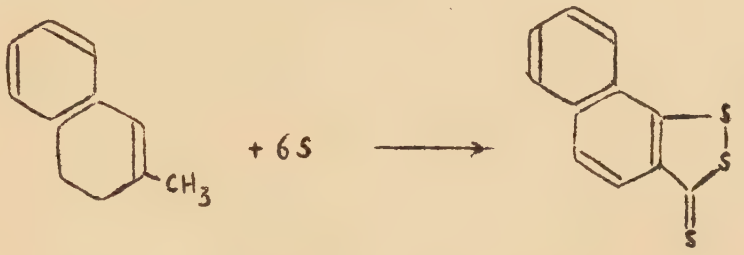
Action du pentasulfure de phosphore sur le disulfure de bis-(carboxy-3 naphtyle-2).

- Naphto $\frac{4-5}{4'-3'}$ pyrathiole thione-3 -

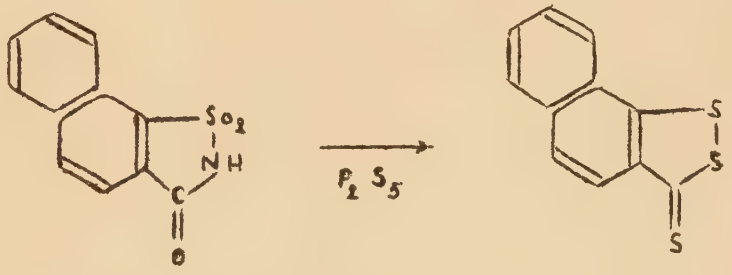
Sulfuration du méthyl-1 dihydro-3-4 naphtalène.

- Naphto $\frac{4-5}{2'-1'}$ pyrathiole thione-3 -

Nous avons obtenu ce corps par action du soufre sur le méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène :



La cyclisation sur le carbone-1 du noyau naphtalénique est la plus vraisemblable en raison de la double liaison 1-2. Toutefois nous avons voulu préparer la naphto $\frac{4-5}{2'-1'}$ pyrathiole thione-3 selon une méthode fournissant un corps de formule certaine. Pour cela nous avons étendu la préparation de Manessier (15) à la benzo-6-7 saccharine :

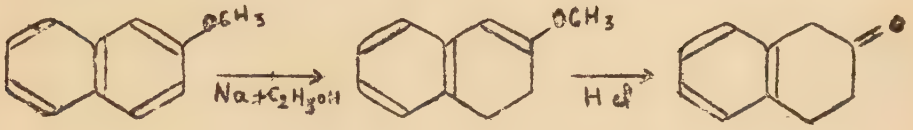


Le produit obtenu par cette deuxième méthode s'est révélé identique à celui qui provient de la sulfuration du méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène.

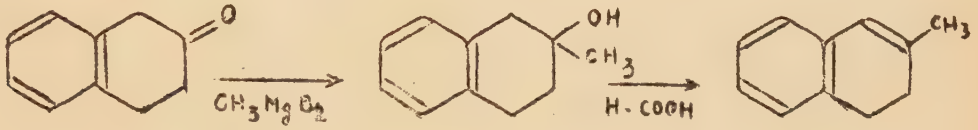
Le méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène avait été préparé de la façon suivante :

L'hydrogénation par le sodium et l'alcool du méthoxy-2 naphtalène donne le méthoxy-2 dihydro-3-4 naph-

talène, dont l'hydrolyse acide donne la β tétralone (28)

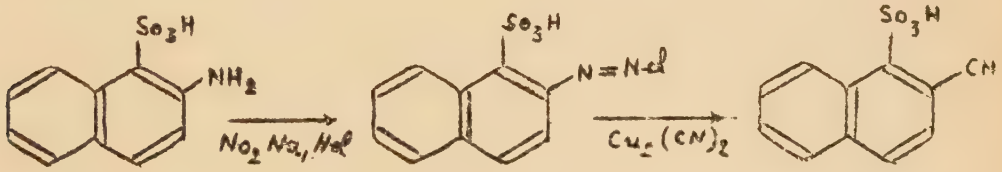


La β tétralone, par action du bromure de méthyl magnésium donne le méthyl-2 tétralol-2, qui fut deshydraté par l'acide formique (29) en méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène :



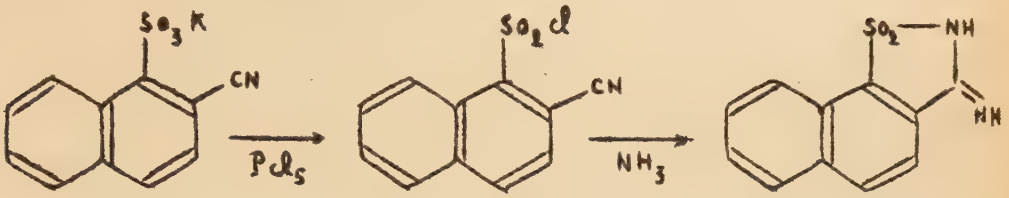
Ce dernier carbure a déjà été signalé (30) dans la réduction catalytique de la méthyl-2 tétralone-1 à l'aide de chromite de cuivre.

D'autre part, la benzo-6-7 saccharine a été préparée selon Kaufmann et Zobel (31), à partir d'acide amino-2 sulfonique-1 que l'on diazote, le diazoïque étant ensuite transformé en nitrile par action du cyanure cuivreux (32).

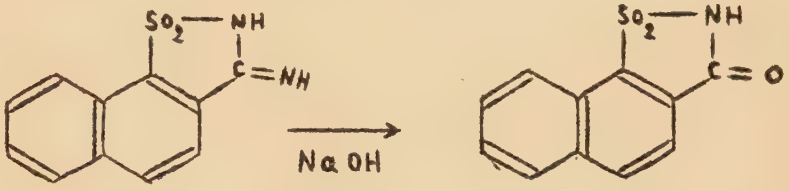


L'acide cyano-sulfonique, sous forme de sel de potassium, est traité par le pentachlorure de phosphore, ce qui donne le chlorure de sulfonyle correspondant.

Ce chlorure d'acide, en présence d'un excès d'ammoniaque donne une pseudo sulfamide :



La pseudo sulfamide, hydrolysée en milieu alcalin, donne la benzo-6-7 saccharine cherchée.



- Partie Expérimentale -

- Tétralone - 73 g. de β méthoxy naphtalène sont dissous dans 900 c.c. d'alcool absolu et on porte à l'ébullition au bain de paraffine à 115º. On ajoute en une heure environ 90 g. de sodium, après cette addition l'ébullition est continuée pendant 1/2 heure afin de dissoudre tout le sodium. Après refroidissement, on ajoute 900 c.c. d'eau, puis immédiatement 900 c.c. d'acide chlorhydrique concentré, on chauffe au bain marie à l'ébullition pendant 1/2 heure avec agitation, puis on laisse reposer. L'huile obtenue est extraite au benzène. Cette solution benzénique est concentrée, puis agitée avec 300 c.c. de solution de bisulfite de sodium. Le précipité obtenu est essoré et lavé à l'éther, il se présente alors sous forme de paillettes blanches. La combinaison bisulfitique est décomposée par ébullition avec 1000 c.c. de ClH à 10 %. La β tétralone est extraite au benzène, puis

finalement distillée sous vide où elle passe à 129º-130º sous 12 m/m, rendement de 37 %.

Méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène - Sur 1,3 mol. d'iodure de méthyle magnésium dans 500 c.c. d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte en agitant 64 g. de β tétralone dissoute dans l'éther. Après cette addition on ajoute 250 c.c. de toluène sec, on chasse l'éther et fait bouillir à reflux pendant 1 heure 1/2. Après repos de 24 heures, on décompose la masse réactionnelle par de la glace et du chlorure d'ammonium puis on acidifie par de l'acide chlorhydrique dilué. La couche organique est décantée, lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium. Après concentration, on ajoute 210 c.c. d'acide formique pur et chauffe à reflux quelques instants jusqu'à ce qu'une huile jaune verdâtre se sépare, on dilue alors par 900 c.c. d'eau distillée et on extrait le composé formé au benzène. La couche organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis concentrée; on rectifie finalement sous vide et une huile incolore passe vers 107º sous 13 m/m; son indice de réfraction est le même que celui trouvé par E.R.Alexander et A.Mudrak pour le méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène, ce qui identifie bien le composé.

- Sulfuration du Méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène -

15 g. de méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène sont chauffés avec 15 g. de soufre pendant 2 heures et demie vers 210º en bain métallique. Après ce temps on arrête le chauffage et ajoute 100 c.c. de xylène de façon à éviter la prise en masse, puis on laisse reposer 12 heures. Après filtration, on ajoute 20 g. de chlorure mercurique dissous dans l'acétone, le précipité formé est essoré et décomposé par du sulfure de sodium; la pyrathiole thione-3 est extraite à l'éther, la solution éthérée est lavée à la soude diluée, à l'eau puis concentrée. Le résidu est repris par du benzène et cette solution est chauffée à reflux en présence de charbon actif, filtrée

puis concentrée; on obtient ainsi des cristaux qui sont recristallisés successivement dans de l'alcool et du cyclohexane, sous forme d'aiguilles jaunes orangées fondant à 170º. Ce qui montre l'identité de ce composé avec celui provenant de l'action du pentasulfure de phosphore sur la benzo-6-7 saccharine.

Acide cyano-2 naphtalène sulfonique -1 -

223 g. (1 mol. g.) d'amino-2 naphtalène sulfonique-1 sont dissous dans une solution diluée de soude, après essorage, on ajoute 69 g. de nitrite de sodium, cette solution est versée peu à peu en agitant dans 400 c.c. d'acide chlorhydrique concentré additionné de 500 g. de glace. Après repos de quelque temps de ce mélange réactionnel refroidi, il se forme un précipité orangé qui est essoré. On prépare séparément le cyanure cuivreux de la façon suivante :

125 g. de sulfate de cuivre sont dissous dans 200 c.c. d'eau distillée on ajoute 50 g. de chlorure de sodium, puis vers 80º, 60 c.c. d'une solution concentrée de bisulfite de sodium. On chasse l'excès d'anhydride sulfureux par ébullition et après refroidissement, on ajoute 110 g. de cyanure de potassium dissous dans 250 c.c. d'eau. Sur cette solution agitée énergiquement et refroidie, on ajoute peu à peu la pâte de diazoïque, après agitation d'une dizaine d'heures, on porte à l'ébullition pendant 2 heures et on ajoute 200 g. de chlorure de potassium et laisse refroidir. Les cristaux formés sont essorés et recristallisés dans de l'alcool, on obtient ainsi 127 g. de produit orangé.

- Benzo-6-7 saccharine imine - (pseudo-sulfamide) -

40 g. de cyano-2 naphtalène sulfonique-1 sont mélangés avec 42 g. de pentachlorure de phosphore et recouverts d'oxychlorure de phosphore, l'ensemble est chauffé au bain de paraffine vers 140º pendant 1 heure, après repos de 12 heures on chasse l'oxychlorure de phosphore au bain de paraffine vers 140º, puis sous vide, de façon à l'éliminer le plus complétement possible. La masse réactionnelle est alors agitée avec 200 c.c. de toluène, on fait bouillir avec du charbon actif, on filtre à nouveau et cette solution est ajoutée goutte à goutte sur 400 c.c. d'ammoniaque concentrée, agitée au moyen d'un vibro-mixeur. Après repos, on essore et lave à l'eau distillée de façon à éliminer le chlorure d'ammonium. Le composé obtenu est recristallisé dans de la pyridine et on obtient ainsi des tablettes incolores de benzo-6-7 saccharine imine (pseudo-sulfamide) qui ne fondent pas encore à 350º

- Benzo-6-7 saccharine (Numérotation C.A.) -

8 g. de l'imine de la benzo-6-7 saccharine sont mis en suspension au moyen d'une agitation mécanique dans 200 c.c. d'eau contenant 2 g. de soude, l'ensemble est chauffé à reflux pendant 3 heures environ jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac. La benzo-saccharine est précipitée par addition d'acide chlorhydrique dilué, le composé blanc obtenu est recristallisé dans l'alcool et finalement on obtient 7 g. de benzo-6-7 saccharine sous forme d'aiguilles incolores fondant à 272º.

- Naphto $\frac{4 - 5}{2' - 1'}$ pyrathiole thione-3 -

On chauffe au bain métallique vers 200º, 7 g. de benzo-6-7 saccharine avec 7 g. de pentasulfure de phosphore, après un temps très court, on ajoute du xylène et laisse reposer 12 heures. La solution xylénique filtrée est lavée à la soude diluée puis à l'eau et le composé

trisulfuré est précipité au moyen du chlorure mercurique. Le complexe mercurique est décomposé par la méthode habituelle. La solution benzénique obtenue est purifiée par ébullition avec du charbon actif, filtrée et concentrée; on obtient ainsi des aiguilles jaunes orangées qui sont recristallisées dans l'alcool et fondant à 170º.

Analyse : $C_{11}H_6S_3$

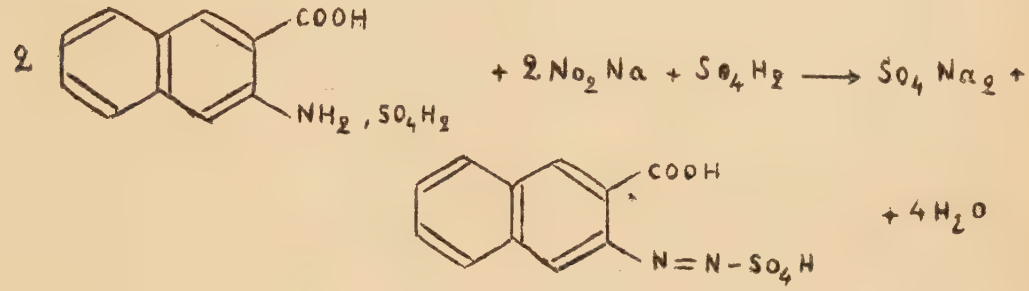
Calculé C % = 56,38 H % = 2,58
trouvé C % = 56,37 - 56,18 H % = 2,78 - 2,73

- Oxime -

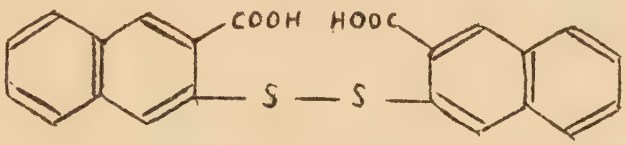
Sur 0,103 g. de naphto $\frac{4 - 5}{2' - 1'}$ pyrathiole thione-3 dissoute dans 90 c.c. d'alcool, on ajoute 0,2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine avec 0,3 g. d'acétate de sodium dissous dans quelques gouttes d'eau. On fait bouillir à reflux pendant 4 heures jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène sulfuré, on concentre la solution alcoolique et l'oxime est précipitée par addition d'eau. Celle-ci est recristallisée dans un mélange à parties égales d'alcool et de cyclohexane, on obtient ainsi des aiguilles légèrement jaunes fondant à 227º-228º.

- Naphto $\frac{4-5}{3'-2'}$ pyrathiole thione-3 -

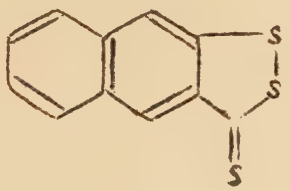
Suivant les indications de Kaufmann et Zobel (31) nous sommes partis de l'amino-3 carboxy-2 naphtalène qui a été diazoté par le nitrite de sodium en milieu sulfurique :



En présence d'une solution aqueuse de disulfure de sodium le diazoïque se transforme en disulfure de bis-(carboxy-3 naphtyle-2)



Par action du pentasulfure de phosphore sur ce disulfure, il se forme la naphto $\frac{4-5}{3'-2'}$ pyrathiole thione-3 (27).



- Partie Expérimentale -

- Disulfure de bis-(carboxy-2 naphtyl-3)

0,3 mol. g. d'amino-3 carboxy-2 naphtalène dissous dans une solution de carbonate de soude additionnée de 25 g. de nitrite de sodium ; cette solution est alors versée dans 120 g. d'acide sulfurique dilué avec 260 c.c. d'eau, le mélange réactionnel est maintenu vers 0° par addition de glace pilée. On ajoute 200 g. de chlorure de sodium de façon à précipiter le sulfate de diazoniumformé celui-ci est essoré et ajouté peu à peu dans une solution de bisulfure de sodium préparée par dissolution à chaud de 25 g. de soufre dans une solution aqueuse contenant 100 g. de monosulfure de sodium. Après un repos de 12 heures, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique et essore le précipité qui est lavé à l'eau. Celui-ci est redissous dans une solution de carbonate de soude ; la solution est filtrée de façon à éliminer le soufre entraîné puis acidifiée pour reprécipiter le disulfure qui est séché à l'étuve, puis sous vide.

- Naphto $\frac{4 - 5}{3' - 2'}$ pyrathiole thione-3 -

10 g. de disulfure placés dans un ballon surmonté d'un réfrigérant avec 15 g. de pentasulfure de phosphore et 200 c.c. de xylène, le tout chauffé à reflux pendant 6 heures avec agitation. Après repos de 48 heures, on filtre et lave la couche xylénique à la soude diluée puis à l'eau. On précipite le composé trisulfuré par addition de 20 g. de chlorure mercurique dissous dans l'acétone, ce complexe est décomposé par le sulfure de sodium et la pyrathiole thione-3 extraite au benzène ; cette solution lavée à la soude diluée et à l'eau.

Par concentration on obtient des cristaux rouges qui sont recristallisés dans l'alcool et fondent à 144º.

- Oxime -

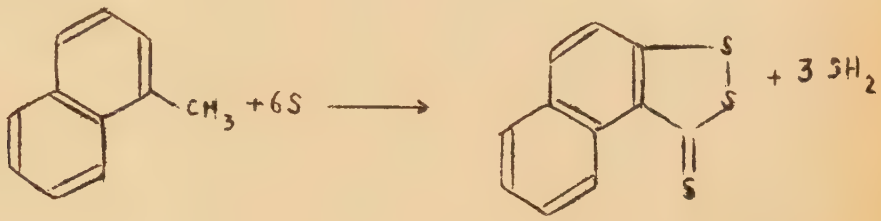
Sur 0,125 g. de naphto $\frac{4-5}{3'-2'}$ pyrathiole thione-3 dissoute dans 90 c.c. d'alcool, on ajoute 0,2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine avec 0,3 g. d'acétate de sodium. On fait bouillir à reflux pendant 2 heures, on concentre et précipite l'oxime par addition d'eau Celle-ci est recristallisée dans un mélange d'alcool et de cyclohexane, on obtient ainsi des cristaux légèrement jaunes fondant à 232º.

Analyse : $C_{11}H_7S_2NO$

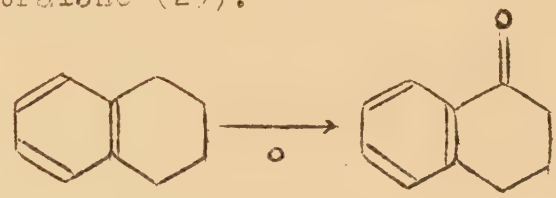
Calculé C % = 56,62 H% = 3,023

- Naphto $\frac{4-5}{4'-3'}$ pyrathiole thione-3 -

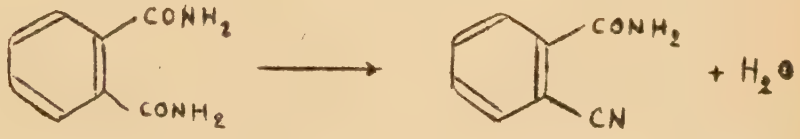
Nous avons fait agir le soufre à 200º sur le méthyl-1 dihydro-3-4 naphtalène et nous avons observé la réaction :



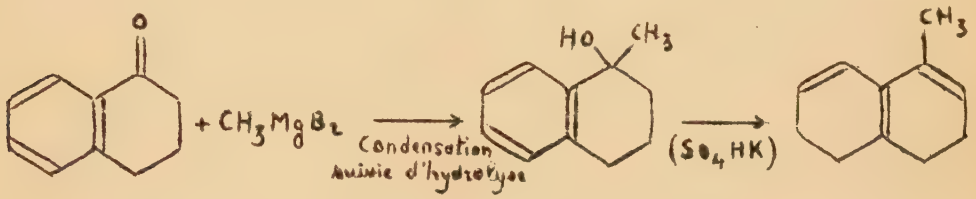
Le méthyl-1 dihydro-3-4 naphtalène a été préparé à partir de l'α tétralone. Pour cela nous avons oxydé la tétraline par un courant d'air en présence de phtalocyanine de nickel dans ces conditions il se forme uniquement de l'α tétralone (25).



Ce catalyseur a été préparé par la méthode de Paquot (26); qui consiste essentiellement à faire agir une solution amoniacale concentrée sur le phtalimide de façon à obtenir la phtalamide, puis par deshydratation au moyen de l'anhydride acétique, nous avons obtenu l'orthocyanobenzamide.



Ce dernier composé chauffé 7 heures à 265º avec de l'oxyde de nickel, nous a donné après lavage à l'acétone et à l'acide chlorhydrique de la phtalocyanine de nickel. Ce catalyseur permet d'augmenter considérablement le rendement horaire de l'oxydation de la tétraline par l'air, sans pour cela affecter le rendement pondéral. Nous avons fait agir le bromure de méthyl-magnésium sur l'α tétralone, après hydrolyse et distillation sur bisulfate de potassium pour décomposer le carbinol, on obtient le méthyl-1 dihydro-3-4 naphtalène.



- Partie expérimentale -

Nous sommes partis de 500 g. de tétraline chauffée pendant 120 heures à 90º-95º avec barbotage d'air en présence de 2,5 % de phtalocyanine de nickel. On traite par la soude, puis par le sulfate ferreux pour décomposer les peroxydes, on décante et on distille sous pression réduite la tétraline non réagie et enfin l'α tétralone qui passe vers 140º sous 15 m/m. Le rendement par rapport à la tétraline disparue est dans ces conditions de 34 %. Sur une solution de bromure de méthyl-magnésium dans l'éther, on ajoute de l'α tétralone dans l'éther, en agitant pendant 2 heures, on laisse reposer une nuit et on décompose le magnésien comme dans la préparation précédente. La couche organique est alors distillée sous pression réduite en présence de bisulfate de potassium, dans ces conditions le méthyl-1 dihydro-3-4 naphtalène passe sous 11 m/m vers 100º ; il est séché sur carbonate de potassium puis rectifié sous vide. On obtient le produit pur avec un rendement de 80 % basé sur l'α tétralone.

- Sulfuration de Méthyl-1 Dihydro-3-4 Naphtalène -

On chauffe au bain métallique vers 210º pendant 3 heures 10 g. de méthyl-1 dihydro-3-4 naphtalène et 10 g de soufre. On cesse alors le chauffage et on ajoute du xylène, après repos d'une nuit la solution xylénique est essorée puis traitée par 20 g. de chlorure mercurique dissous dans l'acétone. Le complexe mercurique insoluble est essoré, puis détruit par le sulfure de sodium. Par agitation mécanique avec du benzène, on extrait le composé organique. La couche benzénique décantée est lavée à la soude diluée, à l'eau et on distille 50 c.c. de benzène de façon à chasser l'eau restante, puis on fait bouillir avec du charbon actif. Par concentration, on a obtenu un résidu cristallisé. Pour le purifier on a dissous ces cristaux dans le minimum d'alcool bouillant, par refroidissement la solution abandonne des cristaux blancs que l'on sépare par filtration. Puis on chasse l'alcool et on obtient alors des cristaux rouges fondant à 148º de naphto $\frac{4-5}{4'-3'}$ pyrathiole thione-3.

Analyse : $C_{11}H_6S_3$

Calculé C % = 56,88 H % = 2,57
trouvé C % = 56,61 - 56,80 H % = 2,68

- Oxime -

Sur 0,107 g. de naphto $\frac{4-5}{4'-3'}$ pyrathiole thione-3 dissoute dans 150 c.c. d'alcool environ, on ajoute 0,2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine avec 0,3 g. d'acétate de sodium dissous dans quelques gouttes d'eau. Après une ébullition de 3 heures 1/2 environ, jusqu'à cessation du dégagement de SH_2, on concentre de moitié la solution alcoolique et on ajoute 50 c.c. environ d'eau pour précipiter l'oxime, on recristallise celle-ci dans le mélange cyclohexane chloroforme et on obtient finalement des cristaux jaunes fondant à 161º.

Analyse : $C_{11}H_7S_2NO$

Calculé C % 56,62 H % 3,023
trouvé 56,73 - 56,61 3,12 - 3,14

- Essai de Sulfuration de l'α méthyl naphtalène -

- Préparation de l'α méthyl naphtalène -

Nous avons préparé ce composé par la méthode indiquée par Boesseneck (33) qui consiste à effectuer la distillation sèche de l'acide α naphtylacétique en présence de chaux :

$$C_{10}H_7\text{-}CH_2\text{-}COOH + CaO \longrightarrow C_{10}H_7\text{-}CH_3 + CO_3Ca$$

- Mode opératoire -

Dans un tube de pyrex, on place 18 g. d'acide α naphtylacétique mélangé intimement avec 53 g. de chaux vive l'ensemble est chauffé au four électrique vers 450º, dans ces conditions il distille une huile rougeâtre qui est diluée avec du benzène, puis lavée à l'eau carbonatée et finalement distillée sous vide, on obtient ainsi une huile presque incolore qui passe vers 114º sous 12 m/m.

- Sulfuration -

15 g. d'α méthyl naphtalène sont chauffés avec 15 g. de soufre au bain métallique vers 200º pendant 3 heures. On reprend alors par du xylène et traite cette solution par la méthode habituelle. De cette façon il nous a été impossible d'isoler le composé trisulfuré correspondant, montrant ainsi que le soufre ne se fixe pas directement sur l'α méthyl naphtalène et que la présence d'une double liaison éthylénique est nécessaire à cette fixation, comme dans le cas du méthyl-1 dihydro-3-4 naphtalène.

- COMPOSES d'ADDITION des PYRATHIOLE THIONES-3 - Avec les HALOGENURES METALLIQUES

Les composés d'addition des pyrathiole thiones-3 ont été déjà signalés dans la litterature (5) - (9) - (10) - (18). Ces articles étudient les propriétés chimiques des pyrathiole thiones-3 et leur réaction d'addition avec certains halogénures de métaux lourds tels que le chlorure mercurique, le trichlorure d'antimoine, le pentachlorure d'antimoine, le chlorure stannique, le chlorure d'or, le chlorure de bismuth, le chlorure de zinc, le chlorure de cadmium.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier les composés d'addition des p-méthoxyphényl-5 pyrathiole thione-3, diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3, hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 pyrathiole thione-3, phényl-5 pyrathiole thione-3, phényl-4 pyrathiole thione-3, avec respectivement le trichlorure d'antimoine, le pentachlorure d'antimoine, le trichlorure de bismuth, le chlorure stannique et de déterminer dans quelles proportions ces corps s'unissent.

- COMPOSES d'ADDITION -

I. - Complexes d'addition des pyrathiole thiones-3 - avec le trichlorure d'antimoine.

Ceux-ci ont déjà été étudiés (18). Ils sont obtenus en général par addition d'une solution benzénique d'halogénure métallique sur une solution dans le même solvant du composé trisulfuré, le précipité obtenu est lavé et séché sous vide.

Ces composés correspondent à l'addition d'une molécule de trichlorure d'antimoine sur une molécule de pyrathiole thione-3.

1) - Avec la p-méthoxyphènyl-5 pyrathiole thione-3 -

1,775 g. de p-méthoxyphényl-5 pyrathiole thione-3 sont dissous dans du benzène, exempt de thiofène, séché sur de l'anhydride phosphorique, cette solution est versée dans une solution benzénique contenant un excès de trichlorure d'antimoine. De cette façon il se forme un précipité que l'on essore sous un courant d'air sec, puis séché sous vide.

Ce précipité (3,061 g.) contient les 88 % du p-méthoxyphényl-5 pyrathiole thione-3 initial; la précipitation est approximativement quantitative. Ce précipité contient une molécule de trichlorure d'antimoine pour une molécule de p-méthoxyphényl-5 pyrathiole thione-3, ainsi qu'une analyse de chlore par la méthode de Baubigny et Chavanne (34) le montre: $CH_3O-C_6H_4-C_3HS_3$, cl_3Sb

Chlore calculé = 22,7 % - trouvé = 21,3 % Fº = 132º

2) - Avec la diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3

On ajoute 0,794 g. de diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3 dissous dans du benzène sur une solution de trichlorure d'antimoine dans du benzène, le précipité formé au bout de 12 heures, sous forme de cristaux rouges correspond à la formule :

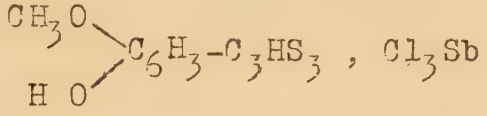
$(CH_3O)_2-C_6H_3-C_3HS_3$, Cl_3Sb

Analyse :

Chlore calculé = 21,3 % - trouvé = 20,4 %

3) - Avec l'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 - pyrathiole thione-3.

1,03 g. d'hydroxy-4 méthoxy-3' phényl-5 pyrathiole thione-3 dissous dans du benzène versé dans une solution benzénique contenant un excès de trichlorure d'antimoine, donne un précipité correspondant à la formule :



Analyse :

Chlore calculé = 21,95 % - trouvé = 21,6 %

- Conclusion -

Les résultats précédents confirment ainsi qu'il avait été déjà signalé (18) que le trichlorure d'antimoine réagit sur les pyrathiole thiones pour donner des complexes d'addition en proportion équimoléculaires.

II. - COMPLEXES d'ADDITION des PYRATHIOLE THIONES-3 - avec le TRICHLORURE de BISMUTH

Voronkov et ses collaborateurs (10) ont étudié le complexe d'addition de la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 avec le trichlorure de bismuth. Ils l'obtiennent par l'addition d'une solution acétonique de trichlorure de bismuth sur la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 dissoute dans le même solvant.

1) Avec la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 -

2,002 g. de p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 sont dissous dans de l'acétone, on ajoute un excès de trichlorure de bismuth dissous dans de l'acétone. Le précipité formé, essoré, séché sous vide, correspond à une association d'une molécule de p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 avec une molécule de trichlorure de bismuth. Fusion et décomposition instantanée à 144°.

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}C_3HS_3 \, , \, Cl_3Bi$$

Analyse :

Chlore calculé = 19,1 % - trouvé = 19,4 %

2) - Avec la diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3

On dissout 1,36 g. de diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3 dans du benzène et on verse cette solution sur du benzène contenant 1,60 g. de trichlorure de bismuth. On essore et sèche sous vide le précipité qui correspond à la formule :

$$(CH_3O)_2\text{-}C_6H_3\text{-}C_3HS_3 \, , \, Cl_3Bi$$

Analyse :

Chlore calculé = 18,1 % - trouvé = 17,2 %

3) - Avec la phényl-5 pyrathiole thione-3 -

Sur 1,41 g. de phényl-5 pyrathiole thione-3 dissous dans l'acétone, on ajoute un excès de trichlorure de bismuth en solution dans l'acétone. Le composé formé étant probablement soluble dans l'acétone, concentré et repris par du benzène, après repos il précipite un complexe répondant à la formule :

$C_6H_5-C_3HS_3$, Cl_3Bi Fº = 195,5

Analyse :

Chlore calculé = 20,1 % - trouvé = 20,2 %

4) - Avec la phényl-4 pyrathiole thione-3 -

1,15 g. de phényl-4 pyrathiole thione-3 dissous dans de l'acétone sont versés sur un excès de trichlorure de bismuth en solution également dans de l'acétone sèche. On concentre et reprend par du benzène, après repos le précipité formé correspond à la formule :

$C_6H_5-C_3HS_3$, Cl_3Bi

Analyse :

Chlore calculé = 20,1 % - trouvé = 19,2 %.

- Conclusion -

Ainsi ces composés sont formés comme dans le cas précédent par l'union d'une molécule de pyrathiole thione-3 avec une molécule de trichlorure de bismuth. Ces composés sont un peu solubles dans l'acétone d'où la nécessité de les précipiter en milieu benzénique.

III. - COMPOSES d'ADDITION des PYRATHIOLE THIONES-3 - avec le CHLORURE STANNIQUE.

Ces composés ont déjà été étudiés par M.Lozac'h (18) (5) qui les a obtenus par addition d'une solution benzénique de chlorure stannique sur une dissolution de pyrathiole thione-3 dans le même solvant. Dans le cas de la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3, de la diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3, de la méthylène dioxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3, le complexe est formé par l'addition de deux molécules de composés trisulfurés sur une molécule de chlorure stannique.

1) - Avec le p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 -

On ajoute 1,013 g. de p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 (0,00422 mol.g.) dissous dans du benzène en agitant sur une solution de 1,094 g. (0,0042 mol.g.) de chlorure stannique dissous dans du benzène. Le précipité (1,53 g.) essoré et séché sous vide correspond à la formule :

$$2(CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}C_3HS_3) \, , \, Cl_4Sn \qquad F^o = 185^o$$

Analyse :

Chlore calculé = 19,2 % - trouvé = 20,1 %

2) - Avec l'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 - pyrathiole thione-3.

0,735 g. d'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 pyrathiole thione-3 dissous dans du benzène, versé dans 1 c.c. de chlorure stannique additionné de benzène. Le composé obtenu, essoré sous un courant d'air sec et séché sous vide correspond à la formule :

$$\left\{ \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} \!\!> C_6H_3\text{-}C_3HS_3 \right\}_2 , Cl_4Sn$$

Analyse :

Chlore calculé = 27,4 % - trouvé = 26,8 %

3) - Avec la phényl-5 pyrathiole thione-3 -

On verse 0,721 g. de phényl-5 pyrathiole thione-3 dissous dans du benzène sur 0,8 c.c. de chlorure stannique étendu du même solvant et essore le complexe formé qui est séché sous vide (1,15 g.). La presque totalité de la phényl-5 pyrathiole thione-3 mise en jeu a précipité. Après lavage de ce composé d'addition avec du benzène séché sur de l'anhydride phosphorique, on obtient des cristaux fondant à 190º, répondant à la formule :

$$2(C_6H_5\text{-}C_3HS_3) \ , \ Cl_4Sn$$

Analyse :

Chlore calculé = 20,82 % - trouvé = 21,2 %

4) - Avec la phényl-4 pyrathiole thione-3 -

On dissout 0,716 g. de phényl-4 pyrathiole thione-3 dans du benzène et on verse cette solution sur 0,4 c.c. de chlorure stannique dilué dans du benzène. Le précipité formé est essoré et lavé avec du benzène séché sur de l'anhydride phosphorique, il répond à la formule :

$$2(C_6H_5\text{-}C_3HS_3) \ , \ Cl_4Sn \qquad Fº = 194º$$

Analyse :

Chlore calculé = 20,82 % - trouvé = 21,5 %

- Conclusion -

Dans ce cas, on remarque que confirmant des résultats déjà obtenus, ces complexes sont formés par l'union de deux molécules de pyrathiole thione-3 et d'une molécule de chlorure stannique.

Cependant l'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 pyrathiole thione-3 fait exception et donne un complexe où les proportions moléculaires sont 1 - 1.

IV. - COMPOSES d'ADDITION des PYRATHIOLE THIONES-3 - avec le PENTACHLORURE d'ANTIMOINE.

Le composé avec la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 a déjà été obtenu par N.Lozac'h (18) par la méthode habituelle. Dans ce cas les proportions moléculaires trouvées sont 1/1.

1) - Avec la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 -

1,171 g. de p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 dissous dans du benzène est versé dans une solution benzénique contenant un excès de pentachlorure d'antimoine. Le précipité formé est essoré puis séché sous vide.

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}C_3HS_3 \ , \ Cl_5Sb$$

L'analyse confirme cette formule :

Chlore calculé = 32,8 % - trouvé = 30,6 %

2) - Avec le diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3

0,555 g. de diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3 dissous dans du benzène sec est versé sur 0,53c.c de pentachlorure d'antimoine en solution dans du benzène, le précipité est essoré et séché sous vide, sa formule correspond à :

$$(CH_3O)_2\text{-}C_6H_3\text{-}C_3HS_3 \ , \ Cl_5Sb$$

Analyse :

Chlore calculé = 31,1 % - trouvé = 31,3 %

3) Avec l'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 pyrathiole thione-3 -

On verse une solution benzénique de 1,3 g. d'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 pyrathiole thione-3 dans 1,28 c.c. de pentachlorure d'antimoine dissous dans du benzène. On essore et sèche sous vide le précipité qui correspond à la formule : CH_3O, HO $>C_6H_3\text{-}C_3HS_3$, Cl_5Sb

Analyse : Chlore calculé = 31,92 % - trouvé = 32,8%

Conclusion - Les résultats trouvés montrent bien l'existence de complexes formés par l'addition d'une molécule de pyrathiole thione-3 sur une molécule de pentachlorure d'antimoine. Ceux-ci sont donc analogues aux complexes formés avec les trichlorures d'antimoine et de bismuth.

- COMPOSES d'ADDITION des PYRATHIOLE THIONES-3 - avec les CHLORURES de THIONYLE et de SULFURYLE

L'étude des composés d'addition que donnent les pyrathiole thiones-3 avec les halogénures de métaux lourds, nous conduit à étudier l'action des chlorures de thionyle et de sulfuryle sur ces mêmes composés. Nous n'avons pu trouver dans la littérature d'articles signalant cette réaction d'addition. Les complexes avec les halogénures métalliques semblent avoir été jusqu'à présent les seuls étudiés, comme nous le signalons dans le précédent chapitre.

Nous montrerons dans ce chapitre par quelle méthode nous avons pu isoler ces complexes et nous déterminerons pour chaque cas la proportion de pyrathiole thione-3 qui s'unit au chlorure d'acide.

En effet, en versant une solution benzénique de composés trisulfurés sur une solution benzénique de chlorure de thionyle ou de chlorure de sulfuryle, on obtient en général un précipité jaune qui répond à la formule :

$$2(R\text{-}C_3HS_3)\ ,\ SOCl_2$$

ou $$2(R\text{-}C_3HS_3)\ ,\ SO_2Cl_2 \text{ suivant le cas}$$

où R est un radical aromatique.

Nous avons ainsi préparé les composés d'addition du chlorure de thionyle et du chlorure de sulfuryle avec la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3, la diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3, l'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 pyrathiole thione-3, la phényl-5 pyrathiole thione-3, la phényl-4 pyrathiole thione-3.

I. - Composés d'addition du Chlorure de thionyle -

a) - Avec la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 -

1 g. de p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 (0,00416 mol.g.) dissous dans du benzène exempt de thiofène séché sur de l'anhydride phosphorique, cette solution est versés dans un volume égal de benzène contenant 3,78 c.c. de chlorure de thionyle. Le chlorure de thionyle utilisé est purifié par distillation sur du soufre, puis sur de l'huile de lin. Il est important de verser lentement et en agitant la solution de la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 dans celle du chlorure de thionyle, car l'inverse donne un composé qui entraîne dans sa précipitation, par addition physique probablement, des molécules de la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 que l'on arrive difficilement à enlever par lavage au benzène, d'où une teneur plus faible en chlore qui varie de 8,3 % à 10,2 %.

Par la méthode indiquée plus haut, on obtient un précipité jaune qui essoré sur verre fritté et séché par un courant d'air sec puis sous vide répond à la formule :

$$2(CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}C_3HS_3) \ , \ SOCl_2$$

ainsi que le montre l'analyse :

Chlore calculé = 11,82 % - trouvé = 11,66 %

Ce composé est assez instable, il est très sensible à l'humidité et abandonné à l'air ambiant, sa teneur en chlore diminue.

Le chlorure de thionyle se fixe probablement sur la fonction thione, car il ne détruit pas le reste de la molécule.

En effet, par ébullition de ce complexe avec de l'eau distillée et extraction avec du benzène, on régénère la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3.

b) - Avec la diméthoxy-3'-4' phényl-5 - pyrathiole thione-3.

On verse 1,13 g. de diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3 (0,004 mol.g.) dissous dans du benzène sur une solution également benzénique contenant 3,81 c.c. de chlorure de thionyle (0,004 mol.g.). Le précipité obtenu, essoré et séché longuement sous vide sur potasse, répond à la formule :

$$2\left[(CH_3O)_2\text{-}C_6H_5\text{-}C_3HS_3\right] , SOCl_2$$

Analyse :

Chlore calculé = 10,75 % - trouvé = 10,3 %

c) - Avec l'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 - pyrathiole thione-3.

On dissout 1,15 g. d'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 pyrathiole thiole-3 (0,00449 mol.g.) dans du benzène sec, on verse lentement cette solution en agitant sur 4,08c.c. de chlorure de thionyle dilué avec du benzène sec. On laisse reposer pendant une heure le précipité qui a été essoré et séché sous vide. Il correspond à la formule :

$$2\left[\begin{matrix}CH_3O\\H\ O\end{matrix}\!\!>C_6H_3\text{-}C_3HS_3\right] , SOCl_2$$

Analyse :

Chlore calculé = 11,2 % - trouvé = 11,6 %

d) - Avec la phényl-5 pyrathiole thione-3

On dissout 1,44 g. de phényl-5 pyrathiole thione-3 (0,0068 mol.g.) dans du benzène et on ajoute cette solution goutte à goutte en agitant sur un excès de chlorure de thionyle dilué avec du benzène. Le précipité essoré et séché sous vide correspond à la formule :

$$2(C_6H_5\text{-}C_3HS_3) , SOCl_2$$

Analyse :

Chlore calculé = 13,14 % - trouvé = 11,71 %

e) - Avec le Phényl-4 pyrathiole thione-3 -

On dissout 1,47 g. de phényl-4 pyrathiole thione-3 dans du benzène préalablement séché sur anhydride phosphorique. Cette solution filtrée est versée goutte à goutte en agitant sur du benzène contenant un excès de chlorure de thionyle. Après repos d'une heure, on essore et sèche sous vide le précipité formé. Il correspond à la formule :

$$2(C_6H_5\text{-}C_3HS_3)\ ,\ SOCl_2$$

Analyse :

Chlore calculé = 13,14 % - trouvé = 14,2 %

- Conclusion -

Cette étude montre bien l'existence des composés formés par l'union de deux molécules de pyrathiole thione-3 avec une molécule de chlorure de thionyle. Ces proportions semblent invariables quelle que soit la nature du radical benzénique ou phénolique fixé sur le cycle trisulfuré.

D'autre part ces composés sont peu stables et ils régénèrent facilement les pyrathiole thiones-3 de départ, d'où une utilisation possible pour séparer celles-ci par précipitation.

II. - Composés d'addition du Chlorure de Sulfuryle -

a) - Avec la p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3.

On dissout 4 g. de p-méthoxy-phényl-5 pyrathiole thione-3 dans du benzène séché sur anhydride phosphorique et verse cette solution sur un égal volume de benzène contenant 16,6 c.c. de chlorure de sulfuryle distillé. Le précipité obtenu est essoré, lavé avec du benzène sec puis séché sous vide avec les précautions habituelles. Dans ces conditions il répond à la formule :

$$2(CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}C_3HS_3) \ , \ SO_2Cl_2$$

Analyse :

Chlore calculé = 11,51 % - trouvé = 11,4 %

Ce composé présente les mêmes particularités que les précédents, instable à l'air humide, par ébullition avec de l'eau, on retrouve la pyrathiole thione-3 de départ.

b) - Avec la diméthoxy-3'-4' phényl-5 - pyrathiole thione-3.

1,1 g. de diméthoxy-3'-4' phényl-5 pyrathiole thione-3 (0,004 mol.g.) en solution benzénique est versé lentement en agitant dans 4,1 c.c. de chlorure de sulfuryle dilué avec du benzène sec. Le précipité obtenu essoré, lavé et séché pendant 8 heures sous vide correspond à la formule :

$$2\left[(CH_3O)_2\text{-}C_6H_3\text{-}C_3HS_3\right] \ , \ SO_2Cl_2$$

Analyse :

Chlore calculé = 10,49 % - trouvé = 10,40 %

c) - Avec l'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 - pyrathiole thione-3.

1,18 g. d'hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5 pyrathiole thione-3, soit 0,0046 mol.g. dissous dans du benzène sec est versé lentement sur une quantité équimoléculaire de chlorure de sulfuryle dilué avec du benzène. Le précipité obtenu, essoré, lavé avec du benzène et séché sous vide correspond à la formule :

$$2\left[\begin{matrix} CH_3O \\ H\ O \end{matrix}\!>\!C_6H_3\text{-}C_3HS_3\right] , SO_2Cl_2$$

Analyse :

Chlore calculé = 10,95 % - trouvé = 11,1 %

d) - Avec la phényl-5 pyrathiole thione-3 -

0,66 g. de phényl-5 pyrathiole thione-3 (0,0031 mol. g.) dissous dans du benzène est versé lentement sur 3,14 c.c. (0,0031 mol.g.) de chlorure de sulfuryle dilué avec du benzène. Le précipité formé est essoré et séché sous vide. Il correspond à la composition :

$$2(C_6H_5\text{-}C_3HS_3) , SO_2Cl_2$$

Analyse :

Chlore calculé = 12,66 % - trouvé = 11,58 %

e) - Avec la phényl-4 pyrathiole thione-3 -

0,72 g. de phényl-4 pyrathiole thione-3 soit 0,0034 mol.g. sont dissous dans du benzène sec, cette solution est versée lentement et en agitant sur 3,4 c.c. de chlorure de sulfuryle étendu de benzène. Le précipité formé est essoré et séché sous vide, sa composition correspond à :

$$2(C_6H_5\text{-}C_3HS_3)\ ,\ SO_2Cl_2$$

Analyse :

Chlore calculé = 12,66 % - trouvé = 11,95 %

- Conclusion -

Cette étude des composés d'addition avec le chlorure de sulfuryle nous conduit aux mêmes résultats que ceux obtenus avec le chlorure de thionyle.

En effet la proportion est toujours de deux molécules de composés trisulfurés pour une molécule de chlorure de sulfuryle quel que soit le noyau fixé sur le cycle pyrathiolique. Ces composés d'addition sont également instables à l'air ambiant et peuvent servir à séparer par précipitation les pyrathiole thiones-3.

- Conclusions -

Ce travail nous a permis dans une première partie de préparer quelques pyrathiole thiones-3 déjà connues. Nous avons ensuite généralisé l'action du soufre sur les liaisons éthyléniques en sulfurant le méthyl-1 acénaphtylène puis les méthyl-1 et méthyl-2 dihydro-3-4 naphtalène, montrant ainsi la possibilité d'obtenir des cycles pyrathioliques condensés sur l'acénaphtylène et le naphtalène. Les positions de ces cycles ont été de plus précisées par identification avec des pyrathiole thiones-3 de structure bien déterminées obtenues par des méthodes indirectes.

Nous avons préparé également les composés d'addition que donnent les pyrathiole thiones-3 avec les chlorures d'antimoine, de bismuth et d'étain. Ceux-ci avaient été étudiés en partie par divers auteurs, mais nous avons étendu cette réaction à divers composés trisulfurés et il semble acquis que ceux-ci s'unissent dans des proportions équimoléculaires, sauf avec le chlorure stannique où la proportion moléculaire est fréquemment de 2 à 1.

De plus nous avons mis en évidence la possibilité d'obtenir des complexes insolubles dans la plupart des solvants organiques avec le chlorure de thionyle et le chlorure de sulfuryle ; l'analyse nous a montré que dans tous les cas 2 molécules de pyrathiole thione-3 s'unissent à 1 molécule du chlorure d'acide envisagé.

Je ne voudrais pas terminer ce travail sans exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Lozac'h qui a bien voulu accepter de diriger ces recherches et dont j'ai maintes fois apprécié les conseils si judicieux.

Je tiens également à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il m'a apporté et qui m'a permis de mener à bien ces travaux.

Je dois aussi remercier la Société Francolor pour son don gracieux qui m'a grandement facilité la tâche.

- BIBLIOGRAPHIE -

-:-:-:-

(1) A. Mansseau, Bull. Trav. Pharm. Bordeaux 1922, 60, 115

(2) O. Gaudin et R. Pottier, C.R. 1947, 224, 479.

(3) O. Gaudin et N. Lozac'h, C.R. 1947, 224, 577.

(4) N. Lozac'h, C.R. 1947, 225, 686.

(5) N. Lozac'h, Bull. Soc. Chim. 1949, p. 840.

(6) E.H. Farmer et F.W. Shipley, J. Polymer, Sci. 1, 1946, 293.

(7) E.H. Farmer et F.W. Shipley, J. Chem. Soc. 1947 p. 1519.

(8) A. Luttringhaus, H.B. Konig et B. Bottcher, Ann. 1948 560, 201.

(9) B. Bottcher et A. Luttringhaus, Ann. 1947, 557, 89.

(10) M.G. Voronkov, A.S. Broun et G.B. Karpenko, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 1948, 59, 1437, Zhur. Obschei Khim. 1949 - 19 - 1144.

(11) J. Schmitt et A. Lespagnol C.R. 1950, 230, 551.

(12) J. Schmitt et A. Lespagnol C.R. 1950, 230, 1774

(13) J. Schmitt et A. Lespagnol, Bull. Soc. Chim. 1950, p. 459.

(14) G.A.Barbaglia, Ber. 1884, 17, 2654.

(15) A. Manessier, Gazz. Chim. Ital. 1915, 46 - 1, p. 234-236.

(16) N. Lozac'h, L. Legrand, C.R. - 1951 - 232, 2330.

(17) N. Lozac'h, Y. Mollier, Bull. Soc. Chim. 1950, p. 1243.

(18) N. Lozac'h et O. Gaudin, C.R. 1947, 225, 1162.

(19) R.S. Spindt, D.R. Stevens and W.E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, p. 3693.

(20) L.F. Fieser, J. Cason - J. Am. Chem. Soc. 1940 - 62, p. 432.

(21) J. Cason - Organic Syntheses - 1941 - 22 - p. 1.

(22) B.R. Brown, D.L. Hammick - J. Chem. Soc. 1948 - p. 1397.

(23) Chem. Zentr. 1911, I, 359.

(24) Buu Hoï et P. Cagniant C.R. 1942, 214, 115.

(25) Organic Syntheses, Vol. 20, p. 94.

(26) Paquot, Thèse Paris, 1943.

(27) Fowkes, Mc. Clelland, J. Chem. Soc. 1941, p. 187.

(28) J.W. Cornforth, R.H. Cornforth, R. Robinson - J. Chem. Soc. 1942, p. 689.

(29) René Royer, Thèse Paris, 1946.

(30) E.R. Alexander, A. Mudrack - J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, p. 3194.

(31) Kaufmann, Zobel, Ber. 1922, 55, 1504.

(32) Henry Wahl et Helmy Basilios, C.R. 1945, 221, p. 446.

(33) Boessneck - Ber. 1883, 16, p. 1547.

(34) Baubigny et Chavanne - C.R. 1904, 138, p. 85.

(35) E. Wessely, A. Siegel - Monatsh. 1951, 82, p. 607.

- DEUXIEME THESE -

Propositions données par la Faculté

Procédés de synthèse
du thiofène

lu et approuvé :

Caen, le 4 avril 1952

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ed. CHAUVENET.

Vu et Permis d'Imprimer :

Caen, le 7 avril 1952

Recteur, Président du Conseil de l'Université,

P. DAURE